JUL 26 1928

1928 No. 7 u. 8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 119

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT EINER TAFEL

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Juli 1928

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Alfred Bertho und Fritz Hölder, 189. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I. Über die Vorgänge bei der Verkochung von Arylaziden in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole . . . 173

Alfred Bertho und Fritz Hölder, 190. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II. Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure nach Curtius 189

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.

A. Heiduschka und B. Bienert, Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II 199

Mitteilung aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.

Karl Fuchs, Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl . 209

Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin, Moskau.

L. N. Lewin, Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. II. Mitteilung 211

F. Chemnitius, Zur Technik der Glanzgoldfabrikation 215

Josip Mikšić, Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin 218

Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović, Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester 231

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Der auf den 26. Juni 1928 bestimmte Termin zur Zwangsversteigerung des in Dahme belegenen, im Grundbuche von Dahme Band 21, Blatt 897 auf den Namen des Fabrikbesitzers Dr. phil. Hans Sauermann in Dahme (Mark) eingetragenen Grundstücks ist aufgehoben.

Dahme (Mark), den 8. Juni 1928

Das Amtsgericht

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

189. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I

Über die Vorgänge bei der Verkochung von Arylaziden in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole

Von

Alfred Bertho und **Fritz Hölder**

(Eingegangen am 3. April 1928)

Von dem an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom substituierten 1,2,3-Triazol liegen folgende Formelmöglichkeiten vor:

I. II. III.

Zu Körpern vom Typus I gelangte als erster H. v. Pechmann[1]) durch Oxydation der Phenylosazone von 1,2-Dicarbonylverbindungen zu den entsprechenden Osotetrazinen. Diese gehen beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung der Gruppe $C_6H_5N<$ und Verengerung ihres Sechsringes zu einem Fünfring in die 2-Phenylderivate des 1,2,3-Triazols über, die nach ihrer Darstellung aus den Osazonen Osotriazole benannt wurden. Diese Gewinnungsweise der Osotriazole ist bis heute die wichtigste geblieben.

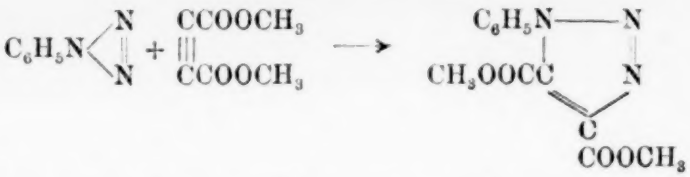
Auf einfacheren Wegen gelangte man jeweils von den Arylaziden ausgehend zu 1,2,3-Triazolen, die an einem äußeren Stickstoffatom aryliert waren (Formel II).

So fanden Michael, Lühn und Higbee[2]), daß Acetylendicarbonsäureester mit Phenylazid unter Triazolbildung reagiert.

---

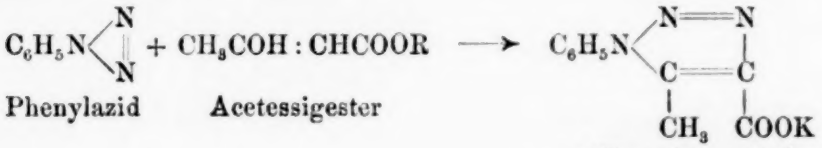
[1]) H. v. Pechmann, Ber. **21**, 2756 (1888); Ann. Chem. **262**, 265 (1890).

[2]) Michael, Lühn u. Higbee, Am. **20**, 377 (1899).



Weiterhin erhielt O. Dimroth[1]) durch Einwirkung von Acetylen auf Phenylazid unter Druck 1-Phenyl-1,2,3-triazol. In gleichem Sinne reagiert Stickstoffwasserstoffsäure.

Schließlich beobachtete O. Dimroth[2]), daß man durch Kondensation des Phenylazids mit β-Ketosäureestern, einfachen Säureestern und Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat ebenfalls zu 1-Aryltriazolen gelangen kann. Die Ester reagieren in diesem Falle als Enolate.



Phenylazid Acetessigester

1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure

Die Bildungsweisen von Körpern der Formelbilder I und II sind damit noch nicht erschöpft, wenn auch die wesentlichsten geschildert wurden. Verbindungen der Formel III sind bislang noch nicht bekannt geworden.

Im Verlauf der nachfolgenden Untersuchungen sind nur Körper von dem obengenannten Typus II bearbeitet worden.

Vor kurzem hat A. Bertho[3]) eine weitere, wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit interessante Darstellungsmethode für 1-Aryl-1,2,3-triazole und 1-Aryl-4-Alkyl-1,2,3-triazole angegeben, die letzten Endes auf die Kondensation von Enolat mit Arylazid hinausläuft, wobei allerdings das Enolat in eigenartiger Weise erst bei der Reaktion selbst erzeugt wird. Ursprünglich lag diesen Untersuchungen der Gedanke zugrunde, zwei Azidgruppen in alkalischem Medium ohne Stickstoffverlust zur Aufrollung[4]) und eventuell unter Bildung eines

---

[1]) O. Dimroth u. G. Fester, Ber. 43, 2222 (1910).

[2]) Ber. 35, 1029, 4041 (1902).

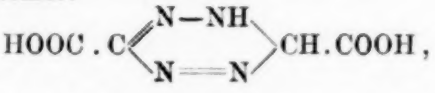
[3]) A. Bertho, Ber. 58, 859 (1925).

[4]) Die Curtiussche Ringformel bringt im Gegensatz zur Thieleschen offenen Formel unseres Erachtens die Eigenschaften und das Ver-

Stickstoffisocyclus zu gegenseitiger Vereinigung zu bringen, um dadurch ein Analogon zu den bimolekularen Reaktionsprodukten des Diazoessigesters zu schaffen. Es ist dieses letztere Verhalten des Diazoessigesters eine der wenigen seiner Reaktionsweisen größeren Stils, die in der Reihe der Azidokörper ein Analogon nicht besitzen.[1]) Bekanntlich nimmt diese Reaktion beim Diazoessigester einen glatten Verlauf.[2])

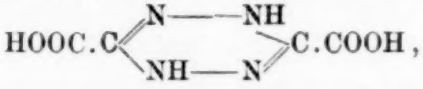
Behandelt man diesen in der Kälte mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so tritt normale Verseifung zum Alkalisalz der Diazoessigsäure ein.

Mit konzentrierter Kalilauge jedoch erfolgt in der Kälte ohne weiteres eine Kondensation. Man erhält in diesem Falle eine Verbindung von der Formel:



die C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure, bzw. deren Trikaliumsalz.

Erhitzt man den Diazoessigester mit konzentrierten Alkalien, so entstehen, ohne daß die beiden geschilderten Zwischenstufen in Erscheinung treten, direkt die Alkalisalze der „Bisdiazoessigsäure“ oder N,1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure,



die sich bei fortgesetzter Einwirkung stärksten Alkalis in der Wärme in Triazolkörper und zwar in die Dicarbonsäure des N-Amidotriazols und die Monocarbonsäure des C-Amidotriazols umwandeln kann.

Bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten in der Kälte entstehen gelbe, äußerst unbeständige und daher noch nicht aufgeklärte Estersalze der bimolekularen C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure.

Analoge Versuche in der Reihe der Azidokörper mit Phenylazid, das wegen seiner schweren Verseifbarkeit

---

halten der aliphatischen Diazokörper und der Azidoverbindungen am besten zum Ausdruck. Vgl. auch H. Wieland, Die Hydrazine 1913, S. 116.

[1]) Die Bildung von Derivaten des Hydrazinmethylens aus Azokörpern und den durch Stickstoffverlust entstandenen Molekülresten aliphatischer Diazoverbindungen stellt in der Hauptsache den zweiten wichtigsten Fall dar. Vgl. E. Müller, Ber. **47**, 3001 (1914).

[2]) Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, Ber. **41**, 3161 (1908). Zusammenfassende Abhandlung.

und des stabilisierenden Einflusses der Phenylgruppe zu solchen Untersuchungen in allererster Linie geeignet schien, lieferten durchaus von diesen abweichende Ergebnisse.

Als alkalische Kondensationsmittel wurden verdünnte und konzentrierte Natronlauge, alkoholisches Kali und Natriumalkoholat in Alkohol verwendet. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen, die unterhalb derjenigen lagen, bei der das Azid seinen Stickstoff abzugeben beginnt (etwa 90°), überhaupt keine Reaktion statthatte. Die im Vakuum siedenden Reaktionsgemische wiesen selbst nach stundenlangem Kochen keine Veränderung, von geringer Verharzung abgesehen, auf. Als jedoch Phenylazid in alkoholischem Äthylat bei normalem Druck verkocht wurde (Temp. 94°), zeigte die langsame Stickstoffentwicklung und die starke Verfärbung der Lösung, daß eine Reaktion, wenn auch in anderem Sinne als beabsichtigt, in Gang gekommen war. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung konnte aus der tiefbraunen Flüssigkeit Anilin, eine schwache, niedrig schmelzende Base, sowie in geringer Menge ein bei 282° schmelzender, anscheinend äußerst stabiler Körper isoliert werden. Die Base wurde als 1-Phenyl-1,2,3-triazol erkannt, während das hochschmelzende Produkt nicht zuletzt wegen der geringen vorhandenen Menge und seiner schlechten Löslichkeit einer Konstitutionsermittlung nicht ohne weiteres zugänglich war.

Die Reaktion gehorcht folgendem Schema[1]):

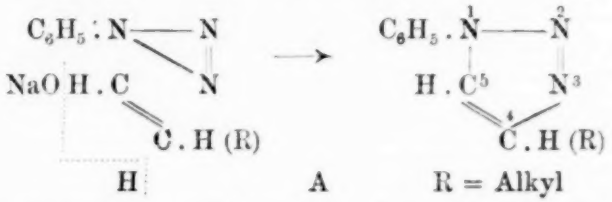
$$\underset{\text{Phenylazid}}{2\,C_6H_5N_3} + \underset{\text{Äthylalkoholat}}{H_3C\,.\,CH_2ONa}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{1-Phenyl-triazol}}{C_6H_5\,.\,\begin{array}{l} N\text{———}N \\ |\qquad\quad \| \\ CH\qquad N \\ \quad \diagdown\!\!\diagdown\!\!\diagup \\ \qquad CH \end{array}} + NaOH + N_2$$

Der Versuch zeigte, daß Anilin, Phenyltriazol und Stickstoff nahezu in molarem Verhältnis entstanden waren. Der bei der Verkochung entstandene starre Azidrest $C_6H_5N<$, für dessen Bildung die eine Hälfte des angewandten Azids in Be-

[1]) Vgl. auch A. Bertho, a. a. O.

tracht kommt, hydriert sich zu Anilin, indem er dem Äthylatmolekül zwei Wasserstoffatome entzieht. Das direkt oder etwa über ein intermediär auftretendes Zwischenprodukt $\begin{matrix}CH_3\\NaO\end{matrix}\!\!>\!C::::$ entstehende Dehydrierungsprodukt[1]), Vinylalkoholat, das Enolat des Acetaldehyds $CH_2{=}CHONa$, kondensiert sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Natronlauge mit einem zweiten Molekül des angewandten Azids zum 1-Phenyl-1,2,3-triazol.



Diese Annahme muß wegen der gleichartigen Kondensationen von Arylaziden mit anderen Enolaten und der Versuchsergebnisse mit den homologen Alkoholaten als unbedingt gesichert betrachtet werden.[2])

Dieser Versuch führte somit in der Hauptsache sicher nicht zu einem Kondensationsprodukt zweier Azidmoleküle. Ob in dem als Nebenprodukt vorliegenden Körper vom Schmelzpunkt 282° die ursprüngliche Absicht realisiert war, schien, da eine Reaktion nur unter Stickstoffentwicklung stattfand, zwar nicht wahrscheinlich, bedurfte aber noch genauerer Untersuchung.

Durch Übertragung der erwähnten Reaktion, die trotz des anderweitigen Ergebnisses Interesse beansprucht, auf die verschiedenen primären aliphatischen Alkohole gelang es außerdem allgemein das am 4-Kohlenstoffatom sitzende Wasserstoffatom im Triazolring durch einen Alkylrest in 4-Stellung zu ersetzen (A). Man sieht leicht, daß allgemein ein Alkoholatmolekül:

$$RCH_2CH_2ONa$$

---

[1]) Die ursprünglich gewählte Bezeichnung „Antikörper" für derartige Dehydrierungsprodukte, die durch Wirkung von Azidresten entstehen, erscheint im Hinblick auf die Verwendung der Bezeichnung in der Serologie nicht zweckmäßig. Vgl. hierzu die Bildung von symm. Ditolyläthan bei der Dehydrierung von p-Xylol durch Phenylstickstoff. A. Bertho, Ber. **57**, 1138 (1924).

[2]) O. Dimroth, Ber. **35**, 1029, 4041 (1902).

unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das kondensationsfähige Enolat:

$$RCH{=}CHONa$$

übergehen kann. Daß das Alkyl R tatsächlich in 4-Stellung sitzt, konnte, vom allgemein gültigen Kondensationsschema der Enolate mit Arylaziden abgesehen, durch Vergleich des gewonnenen Methyl-phenyltriazols mit dem von O. Dimroth dargestellten 5-Methyl-1-phenyltriazol[1]), die untereinander nicht identisch sind, festgestellt werden.

Die Zeit, in der die Reaktion zu Ende kommt, kann an dem Aufhören der volumetrisch zu erfolgenden Stickstoffentwicklung ermittelt werden und richtet sich jeweils nach der Siedetemperatur der angewandten Alkoholatlösung. Sie war für die am höchsten siedenden Alkoholatlösungen am kürzesten, weil in diesem Fall das Azid am ehesten seinen Stickstoff abgibt.

Nachdem man so unter Verwendung von Athyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und i-Amylalkohol zum 1-Phenyl-1,2,3-triazol, zum 1-Phenyl-4-methyl-1,2,3-triazol, zum 1-Phenyl-4-äthyl-1,2,3-triazol, sowie zum 1-Phenyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol gekommen war, schien es sowohl im Hinblick auf die Triazolbildung, als auch hinsichtlich der Entstehungsweise des hochschmelzenden Körpers (282°), der in allen beschriebenen Fällen entstand, von Interesse, das Verhalten eines anderen Arylazids gegenüber Alkoholaten primärer Alkohole zu untersuchen. Es wurde hierzu das noch wenig untersuchte p-Xylylazid[2]) gewählt, womit, was die Triazolbildung anbelangt, im wesentlichen analoge Ergebnisse wie beim Phenylazid erzielt wurden. Während das Phenylazid durch das Alkoholat nur äußerst schwer verseift wurde, zeigte sich in diesem Fall aber, daß das p-Xylylazid infolge des Vorhandenseins der beiden Methylgruppen im Benzolring der Verseifung viel leichter zugänglich ist.[3]) Damit waren gegenüber

[1]) O. Dimroth, Ber. **35**, 1033 (1902).

[2]) E. Bamberger, Ann. Chem. **424**, 258 (1922).

[3]) Am ausgeprägtesten zeigen sich diesen Verhältnissen ähnliche bei den Di- und Trinitrophenylaziden, deren Verseifung bekanntlich in glatter Reaktion zu Stickstoffwasserstoff führt. E. Nölting, E. Grandmougin u. O. Michel, Ber. **25**, 3328, 3339 (1892); V. Purgotti, Gazz. chim. **24**, I, 575 (1894).

dem äußerst schwer verseifbaren Phenylazid etwas veränderte Verhältnisse gegeben.

Wie die Versuche zeigten, kann hier die Triazolbildung im ungünstigsten Fall praktisch ganz unterbleiben und eine weitgehende Verseifung des p-Xylylazids zu p-Xylenol sowie Verharzung von Azidresten ausschließlich in Erscheinung treten.

Der Grad der Verseifung richtet sich naturgemäß nach der zur Beendigung der Stickstoffentwicklung notwendigen Zeit, die ja bei Anwendung der verschiedenen Alkoholate wegen der verschieden hohen Siedetemperatur der Lösungen eine wechselnde ist, wobei eine Temperaturerhöhung von einigen Graden wesentlich für die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung aus dem Azid, aber in geringerem Maße für die Geschwindigkeit der Verseifung ausschlaggebend ist. Man darf somit annehmen, daß bei Xylylazid die Ausbeuten dann am besten sind, wenn die Reaktionsdauer eine möglichst kurze ist, weil dann eine Verseifung nach Möglichkeit vermieden wird. Diese kurze Reaktionszeit wird wie erwähnt, durch eine genügend hohe Temperatur, die die Bildung des Azidrestes beschleunigt, begünstigt.

Die Triazolausbeuten sind aber außerdem *vor allem* davon abhängig, ob die *Ablösung* der Wasserstoffatome aus dem betreffenden Alkoholat *leichter* oder *schwerer* verläuft. Überschüssig gebildete Azidreste, die keine Möglichkeit zur Hydrierung haben, verharzen.

Es ist durchaus wahrscheinlich, daß das in β-Stellung

$$\underset{\beta}{\mathrm{R.CH\boxed{H}.}}\underset{\alpha}{\mathrm{CH\boxed{H}.ONa}}$$

zur Abtrennung gelangende Wasserstoffatom die Verhältnisse bedingt. Das Verhalten der in α-Stellung gebundenen Wasserstoffatome kann, gleichgültig ob das Enolat direkt entsteht oder über ein intermediäres Dehydrierungsprodukt, bei der Dehydrierung nicht ausschlaggebend sein, weil die primäre Alkoholatgruppe infolge der außerordentlich großen Valenzbeanspruchung der NaO-Gruppe bekanntlich äußerst leicht dehydrierbar ist. Der *dominierende Faktor* bei der *Enolatbildung* ist somit in dem *Verhalten des* β-*Wasserstoffatoms* zu suchen. In der Größe von dessen Haftfestig-

keit wird, da im übrigen die Verhältnisse im Molekül in allen Fällen dieselben sind, die Valenzbeanspruchung des schließlich in 4-Stellung im Triazolring auftretenden Restes R zum Ausdruck kommen und umgekehrt. Die Kondensation Azid plus Enolat gleich Triazol verläuft in exothermer Reaktion, mit großer Geschwindigkeit und erfahrungsgemäß mit guten Ausbeuten.

Nach diesen Überlegungen müßten aus der Größe der Triazolbildung, die der Größe der Enolatbildung im großen und ganzen entsprechen wird, Schlüsse auf den Valenzanspruch der Radikale R gezogen werden können. Bei exakter Vereinheitlichung der Reaktionsbedingungen, vor allem der Reaktionstemperatur und bei Verwendung von Phenylazid, wo die Verhältnisse nicht durch Verseifung kompliziert werden, erscheint es durchaus möglich, daß das Studium der Reaktionskinetik in quantitativer Hinsicht brauchbare Resultate zeitigt. Voraussetzung scheint uns dabei zu sein, daß der hydrierbare Azidrest durch Verwendung genügend hoher Verkochungstemperatur in überschüssiger Menge gebildet wird.

Der Valenzanspruch steigt nach Untersuchungen von Meerwein[1]) u. a. bekanntlich in der Reihe

$$C_2H_5,\ C_4H_9,\ n\text{-}C_3H_7,\ CH_3,\ C_6H_5.$$

Diese Reihenfolge stimmt selbst mit den Befunden der vorliegenden Arbeit, die aus anderen Gesichtspunkten heraus unternommen wurde, überein. Sie steht in Parallelität zur Größe der Triazolausbeuten.

Würden z. B. die Triazolausbeuten nur von der notwendigen Reaktionszeit, m. a. W. von der Siedetemperatur der Alkoholatlösung abhängig sein, dann wäre es nicht verständlich, daß die Propylalkoholatlösung beim Verkochen des p-Xylylazids eine sehr gute Ausbeute an Methyltriazol ergibt, während die höher siedende Butylalkolatlösung ein praktisch negatives Ergebnis liefert und die noch höher siedende i-Amylatlösung nur eine geringe Ausbeute an Triazol ergibt. Diese Ergebnisse müssen vielmehr auf den wechselnden Valenzanspruch von Methyl, Äthyl und i-Propyl zurückgeführt werden.

[1]) H. Meerwein, Ann. Chem. **419**, 121 (1919).

Während somit Butylatlösung nur solch geringe Ausbeuten an Triazol aus eben diesem Grunde zu liefern schien, daß eine Isolierung nicht in Frage kam, lieferte die i-Amylat-, Propylat- und Phenyläthylatlösung entsprechend der zunehmenden Valenzbeanspruchung der 4-Substituenten in steigender Ausbeute glatt die erwarteten Triazole: 1-p-Xylyl-4-isopropyl-[1]), 1-p-Xylyl-4-methyl- und 1-p-Xylyl-4-phenyltriazol.

Die Ausbeuten an 4-substituierten p-Xylyltriazolen betrugen auf das angewandte p-Xylylazid berechnet in Prozenten:

Äthyltriazol	i-Propyltriazol	Methyltriazol	Phenyltriazol
0	2,5	10	26

In dieser Reihe kommt die Richtigkeit der valenzchemischen Betrachtungen ohne Zweifel sehr gut zum Ausdruck.[2])

Die Gewinnung des letztgenannten Körpers bedeutet eine Erweiterung der Synthese auf 1,4-Diaryltriazole.

Die Bildung des 1-p-Xylyltriazols war bei der infolge der notwendigen langen Verkochungszeit eintretenden weitgehenden Verseifung kaum zu erwarten.

Die einzelnen Agenzien gelangten in der Hauptsache in folgenden molaren Verhältnissen zur Anwendung:

Azid : Natrium : Alkohol = 1 : 3 : 18,6.

Das Phenyläthylalkoholat wurde aus praktischen Gründen unter Zusatz von p-Xylol (138°) in Anwendung gebracht. Eine Reaktionstemperatur von 120° erwies sich in diesem Falle als geeignet, während in allen anderen Fällen die Siedetemperaturen gewählt wurden. Die Versuche wurden jeweils dann abgebrochen, wenn die Stickstoffentwicklung, die volumetrisch

[1]) Für Isopropyl ist der Platz in der Reihe der Radikale auf S. 180 noch nicht bekannt. Er dürfte in nächster Nähe von n-Propyl liegen. S. auch v. Auwers, Ann. Chem. **462**, 112 (1928) (Anm. während der Korr.).

[2]) Auch bei der Triazolbildung (vgl. S. 177) aus Phenylazid ergibt sich, obwohl auch hier eine Untersuchung zu einem anderen Zweck angestrebt war, die Reihenfolge: Äthyl, Isopropyl, Methyl. Betrachtungen über die Bildung der unsubstituierten 1-Aryltriazole sind wegen der abnorm langen Verkochungszeiten auszuschließen.

verfolgt wurde, zu Ende gekommen war. Die Reaktionstemperaturen betrugen:

Äthylalkohol	n-Propylalk.	n-Butylalk.	i-Amylalk.	Phenyläthylalk.
94°	108°	118°	130°	120°

Die ermittelten Gasmengen waren aus bereits erwähnten Gründen (vgl. S. 179) oft wesentlich größer als diejenigen, die aus dem für die Verkochung des Phenylazids in Äthylat[1]) annähernd gültigen Schema errechnet werden können.

Die bei den Verkochungen entstehenden Produkte p-Xylidin, p-Xylenol und die verschiedenen Triazole lassen sich nach gebräuchlichen Methoden, hauptsächlich durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation im Vakuum, voneinander trennen.

Der entstandene Stickstoffwasserstoff wurde jeweils nachgewiesen.

Bei den geschilderten Verkochungen des p-Xylylazids wurde ein Körper von der Art, wie ihn das hochschmelzende Produkt, das aus den Verkochungen des Phenylazids in allen Fällen erhalten wurde, nicht aufgefunden. Irgendwelche Anhaltspunkte hinsichtlich der Konstitution dieses letzteren Körpers waren damit von dieser Seite nicht gegeben. Daher wurde das erwähnte hochschmelzende Produkt, dessen Konstitution bisher noch in keiner Weise aufgeklärt war, eingehend untersucht, um wenigstens die Frage entscheiden zu können, ob in ihm Phenylazidmoleküle ohne Stickstoffverlust in beabsichtigtem Sinne (vgl. S. 174 ff.) zusammengetreten waren.

Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig in reinster Form erhalten und schmolz gegenüber der früheren Angabe um 10° höher bei 282° u. Z.

Zahlreiche übereinstimmende Analysen lieferten Resultate, die den Formeln:

I. $C_{11}H_{10}N_4O_2$ (230,18)
II. $C_{22}H_{18}N_8O_4$ (458,33)
III. $C_{30}H_{25}N_{11}O_6$ (635,45)

entsprechen.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode, deren Anwendung allein möglich war, er-

[1]) A. Bertho, a. a. O.

gaben Werte von 122 und 129, die mit dem Analysenergebnis durchaus nicht in Einklang gebracht werden konnten. Die Reduktion mit Natriumamalgam lieferte neben Harzen nur geringe Mengen Phenol. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Körper selbst nach vierstündigem Kochen nicht wesentlich verändert. Er ist auch der Hydrierung selbst unter Verwendung wirksamster Katalysatoren nur äußerst schwer zugänglich. Die Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure ergab neben verharzten Anteilen: Ammoniak, Anilin, Stickstoff und einmal einen niedrig schmelzenden Körper in sehr geringer Menge, die zur Identifizierung nicht ausreichte. Da der Körper (282°) in allen Fällen aus Phenylazid entsteht, gleichgültig in welchem Alkoholat die Verkochung durchgeführt wird, können bei seiner Bildung nur Phenylazidmoleküle bzw. Phenylazidreste beteiligt sein. Als niederste Formel kommt daher nur (III) in Betracht. Eine weitere Konstitutionsermittlung verlor damit an Interesse, weil nach diesem Befund eine Kondensation nach S. 174ff. nicht in Frage kam. Das Fehlen des entsprechenden Körpers bei den Versuchen mit p-Xylylazid dürfte auf das Vorhandensein der Methylgruppen zurückzuführen sein, die anscheinend der Bildung der homologen Verbindung hinderlich sind.

Praktischer Teil

p-Xylylazid

Das nach Angabe von G. Plancher und A. Cararaggi[1]) hergestellte p-Xylylhydrazinchlorhydrat (ausgehend von 44 g p-Xylidin) wird mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 ccm Wasser versetzt und unter guter Kühlung bis zur Jodstärkereaktion diazotiert. Hierzu sind etwa 25 g Natriumnitrit nötig. Das Chlorhydrat geht dabei in Lösung, und p-Xylylazid scheidet sich ab. Es wird mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und aus dem Destillat ausgeäthert. Der Ätherauszug wird getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum geht das reine p-Xylylazid bei 90°/15 mm als gelbes Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte des angewandten p-Xylidins.

[1]) G. Plancher u. A. Cararaggi, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1154.

1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol

Das molare Verhältnis der verwendeten Agenzien war sowohl bei dieser, wie bei der nachfolgenden Verkochung

Azid : Natrium : Alkohol = 2 : 3 : 18,6.

14,7 g p-Xylylazid ($^1/_{10}$ Mol) werden mit einer Lösung von 6,9 g Natrium ($^3/_{10}$ Mol) in 111 g n-Propylalkohol in der Verdrängungsapparatur zum Sieden erhitzt, wobei die Innentemperatur 108° beträgt. Nach 65 Stunden sind 1100 ccm Stickstoff entwickelt, und die Reaktion ist beendet. Das tiefbraun gefärbte Reaktionsgemisch wird vom überschüssigen n-Propylalkohol weitgehend durch Wegdestillieren befreit, mit etwas Wasser versetzt und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Triazol, wenig nicht umgesetztes p-Xylylazid, p-Xylidin und p-Xylenol gehen in den Ätherauszug, der nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz im Vakuum fraktioniert wird, über. Bei 15 mm gehen zunächst p-Xylylazid, p-Xylidin, p-Xylenol (0,5 g) und schließlich bei 165—170° das erwartete 1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol über.

Das Triazol erstarrt bereits in der Vorlage und wird nach dem Umkrystallisieren aus niedersiedendem Ligroin in gut krystallisierten Blättchen vom Schmp. 57,5° erhalten. Es ist eine schwache, mit Wasserdämpfen flüchtige Base, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in konzentrierter Salzsäure erst nach längerem Stehen löst.

Die Ausbeute beträgt 10% (1,9 g), auf das angewandte Azid bezogen.

20,670 mg gaben 53,270 mg CO_2 und 12,860 mg H_2O.
4,946 mg „ 0,955 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3$ (187,19):		Gefunden:
C	70,54	70,29 %
H	6,99	6,96 „
N	22,45	22,28 „

1-p-Xylyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol

10 g p-Xylylazid werden in einer aus 4,7 g Natrium und 110 g i-Amylalkohol hergestellten Alkoholatlösung bis zum Auf-

hören der Gasentwicklung verkocht. Nach 7 Stunden sind 950 ccm Stickstoff entwickelt. Aus dem tiefbraunen Reaktionsgemisch wird nicht umgesetztes Azid, p-Xylidin und Alkohol durch Dampf entfernt. Das 1-p-Xylyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol wird mit einem überhitzten Dampfstrom (etwa 220°) übergetrieben und aus dem Destillat ausgeäthert. Aus Petroläther krystallisiert der Körper in weißen Nädelchen vom Schmp. 118°. Ausbeute an reinem Triazol 2,5% (0,35 g).

0,2065 g gaben 0,5479 g CO_2 und 0,1498 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3$ (215,24):		Gefunden:
C	72,53	72,38 %
H	7,96	8,11 „

1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol

Da sich Natrium in β-Phenyläthylalkohol nur sehr schwer unter Alkoholatbildung löst, mußte dessen Alkoholat durch Umsetzung mit einer Lösung von Äthylalkoholat hergestellt werden. Man löst die berechnete Menge Natrium in Äthylalkohol und gibt zu der Lösung den Phenyläthylalkohol hinzu. Nachdem man den Äthylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert hat, bleibt das Phenyläthylalkoholat als fester Körper zurück.

Bei der Verkochung ist zwecks besserer Verteilung des Alkoholats ein Zusatz von 100 g p-Xylol notwendig.

Verkocht werden 9,2 g Natrium ($^4/_{10}$ Mol) in 73,2 g Phenyläthylalkohol ($^6/_{10}$ Mol) mit 14,7 g p-Xylylazid ($^1/_{10}$ Mol) an der Verdrängungsapparatur. Nach fünfstündigem Erhitzen bei 120° sind 850 ccm Stickstoff entwickelt, und die Reaktion ist beendet.

Das Reaktionsgemisch wird in das gleiche Volumen Wasser gegossen, die obere aus p-Xylol, Phenyläthylalkohol und Triazol bestehende Schicht abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Nach dem Trocknen der das Triazol enthaltenden Flüssigkeiten über Glaubersalz wird das p-Xylol, sowie der Phenyläthylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das als Rückstand hinterbleibende unreine Triazol erstarrt alsbald krystallinisch, wird auf dem Tonteller abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Der Versuch verläuft ohne jede Verharzung.

Das Triazol krystallisiert in schönen, weißen Prismen, die bei 129° schmelzen. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute 26% (6,5 g).

20,620 mg gaben 58,310 mg CO_2 und 11,050 mg H_2O.
3,250 mg „ 0,503 ccm N bei 22° und 726 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$ (249,23):		Gefunden:
C	77,08	77,12%
H	6,07	6,00 „
N	16,87	17,11 „

Versuche zur Gewinnung von 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol und 1-p-Xylyl-4-äthyl-1,2,3-triazol

Es wird unter Beibehaltung der obenerwähnten Mengenverhältnisse p-Xylylazid in Äthyl- bzw. n-Butylalkoholat bis zum Aufhören der Gasentwicklung verkocht. Die Stickstoffabspaltung geht hier im Vergleich zu den obengenannten Versuchen viel langsamer vor sich. Weder durch Einleiten von Dampf noch durch Ausäthern des Reaktionsgemisches und Fraktionieren des Auszugs im Vakuum ist es möglich, die erwarteten Triazole zu isolieren. In beiden Fällen kann lediglich die infolge der langen Reaktionsdauer reichliche Bildung von p-Xylenol festgestellt werden.

Versuche zur Konstitutionsermittlung des aus Phenylazid in Alkoholatlösungen entstehenden hochschmelzenden Körpers[1])

Dieser Körper, der bei der Verkochung von 100 g Phenylazid in einer Lösung von 58 g Natrium in 722 g absolutem Äthylalkohol in einer Ausbeute von 2,5 g entsteht, schmilzt in reinem Zustand bei 282° (unter Zersetzung). Er ist durch wiederholtes und sorgfältiges Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol, worin er in der Hitze genügend löslich ist, in Form von verfilzten, farblosen Nädelchen bzw. derben Prismen analysenrein zu erhalten. Außerdem löst er sich in geringem Maße in Alkohol und Aceton, ferner sehr gut in Alkalien, woraus er beim Ansäuern sofort ausfällt. Selbst durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird diese Substanz nicht wesentlich angegriffen.

[1]) A. Bertho, Ber. 58, 859 (1925).

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 9,725 mg gaben 20,405 mg CO_2 und 3,600 mg H_2O.
3,362 mg „ 0,735 ccm N bei 22° und 727 mm.

Gefunden: C 57,24 %
H 4,14 „
N 24,20 „

II. 5,171 mg gaben 10,865 mg CO_2 und 1,84 mg H_2O.
3,495 mg „ 0,750 ccm N bei 15° und 734 mm.

Gefunden: C 57,30 %
H 3,98 „
N 24,57 „

Dies entspricht den empirischen Formeln:

$C_{11}H_{10}N_4O_2$ (230,18)
$C_{22}H_{18}N_8O_4$ (458,33)
$C_{30}H_{25}N_{11}O_6$ (635,45)

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts versagen sämtlich.

Kryoskopische Bestimmung und die Rastsche Methode kommen wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht in Frage. Eine Mikrobestimmung nach Pregl auf ebullioskopischem Wege in Nitrobenzol scheiterte daran, daß die Substanz sich über der Flüssigkeit an der Glaswand absetzte und nicht mehr in Lösung ging.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung in Eisessig lieferten Werte, die zwar unter sich übereinstimmen, aber mit den Analysenergebnissen nicht in Einklang zu bringen sind:

0,1920 g Substanz in 36,35 g Eisessig: $\Delta = 0{,}121°$.
Gef.: Mol.-Gew. = 128,9 (korr.)

0,2380 g Substanz in 34,950 g Eisessig: $\Delta = 0{,}165°$.
Gef.: Mol.-Gew. = 121,8 (korr.)

1. Reduktion. Eine Lösung von 0,5 g Substanz in 50 ccm Alkohol wird 8 Stunden mit 60 g Natriumamalgam auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch können nur geringe Mengen Phenol isoliert werden.

2. Katalytische Hydrierung. a) 0,5 g Substanz werden in 80 ccm Eisessig gelöst und in der Schüttelbirne zu hydrieren versucht. Als Katalysator werden 5 ccm einer 10 prozent. Palladiumchlorürlösung unter Zusatz von 0,5 g trockenem Bariumsulfat verwendet.[1]) Selbst nach tagelangem Schütteln hat die in Lösung befindliche Substanz keine wesentliche Veränderung erlitten.

[1]) K. Rosenmund, Ber. 51, 585 (1918).

b) Eine Lösung von 0,4 g Substanz in 80 ccm Eisessig wurde unter Verwendung von 0,2 g Platinoxyd[1]) als Katalysator zu hydrieren versucht. Auch bei diesem Versuch, der unter gelindem Erwärmen ausgeführt wird, läßt sich eine wesentliche Veränderung des Körpers nicht feststellen.

3. Hydrolyse. 0,55 g reinste Substanz und 10 ccm konzentrierte Salzsäure werden 4 Stunden in der Bombe auf 170—180° erhitzt. Nach einer Stunde Erhitzungsdauer ist eine Hydrolyse erst eben eingeleitet. Das tiefbraune Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und vom schwarzen Humus (0,1 g) abfiltriert. Der Ätherauszug enthält nur geringe Schmieren. Beim Alkalischmachen der salzsauren Flüssigkeit tritt Ammoniakgeruch auf. Durch Ausäthern wird in geringer Menge ein gelbbraunes, teilweise erstarrendes Öl isoliert, das aus Anilin und sehr geringen Mengen einer niedrig schmelzenden Base besteht, die infolgedessen nicht zu identifizieren ist.

[1]) V. Voorhees u. R. Adams, Am. Chem. Soc. **44**, 1397 (1922).

190. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II

Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure nach Curtius

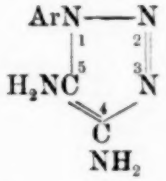
Von

Alfred Bertho und **Fritz Hölder**

(Eingegangen am 3. April 1928)

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, läßt sich die Curtiussche Reaktion bei ein- und mehrbasischen Säuren der aliphatischen und aromatischen Reihe glatt durchführen.

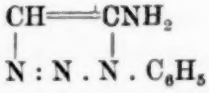
Den nachfolgenden Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, durch einen solchen Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure zu einem hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten neuartigen Triazoldiamin (I) zu gelangen, um dadurch die Reihe der C-Amino-1,2,3-triazole in systematischer Hinsicht zu vervollständigen.



I.

Von diesen waren bisher nur nachfolgende Vertreter eingehender untersucht worden:

O. Dimroth[1]) gelangte durch Abbau der 1-Phenyltriazol-5-carbonsäure nach Curtius zum 1-Phenyl-5-amino-triazol (II).

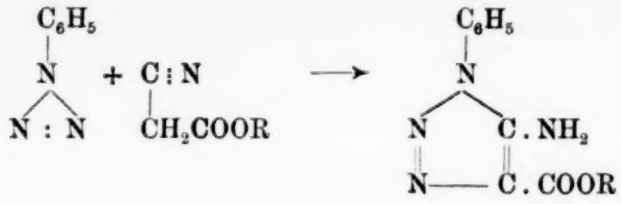


II.

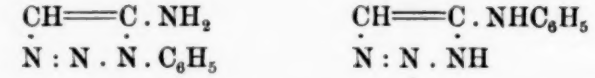
Eine zweite Methode zur Darstellung dieses Körpers beruht auf der Einwirkung des Phenylazids auf Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

---

[1]) O. Dimroth, Ann. Chem. **364**, 183 (1908).

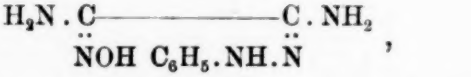


Man erhält so den 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester, dessen zugehörige Säure leicht decarboxyliert werden kann. Bemerkenswert ist hierbei die Isomerisation, die das 5-Aminotriazol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet, wobei 5-Anilinotriazol gebildet wird.

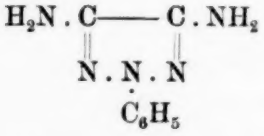


W. Thiele[1]) stellte das 2-Phenyl-4,5-diaminotriazol (Diamidophenylosotriazol) aus Phenylhydrazin auf folgende Weise dar:

Durch Anlagerung von Hydroxylamin an Dicyanphenylhydrazin kommt man zunächst zum Oxalenphenylhydrazidamidoxim:



das durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in das Diaminotriazol (III) übergeht:



III.

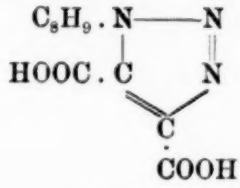
Ein doppelter Curtiusscher Abbau in der Triazolreihe ist somit bisher noch nicht durchgeführt worden. In der nahe verwandten Pyrazolreihe haben Th. Curtius[2]) und Mitarbeiter und H. Knorr[3]) derartige Abbaureaktionen mehrere Male mit Erfolg an Di- und selbst Tricarbonsäuren vorgenommen.

---

[1]) W. Thiele u. K. Schleussner, Ann. Chem. **295**, 129 (1897).
[2]) Th. Curtius, dies. Journ. [2] **91**, 39 (1915).
[3]) H. Knorr, Ber. **37**, 3520 (1904).

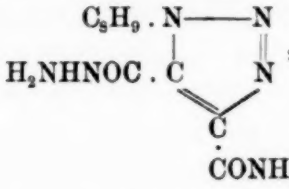
Der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester, der dem doppelten Curtiusschen Abbau unterworfen werden sollte, wurde durch Kondensation von p-Xylylazid mit Acetylendicarbonsäuredimethylester dargestellt.[1]) Die Bildung des Triazolringes erfolgt bei etwa 80° in stark exothermer Reaktion.

Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali gelangt man zur freien 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (IV):



IV.

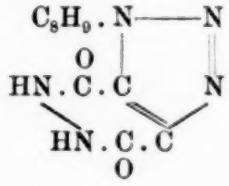
Läßt man auf eine alkoholische Lösung des in guter Ausbeute erhaltenen Dimethylesters Hydrazinhydrat einwirken, so bildet sich in der Hauptsache das erwartete 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid (V):



, V.

das auch durch seine Acetonylverbindung, sowie durch seine Benzalverbindung identifiziert wurde.

Neben diesem Hydrazid entsteht in geringem Maße ein weiteres und zwar sekundäres Hydrazid, das mit einem Mol Essigsäure, aus der es rein erhalten wird, krystallisiert und dem die Formel VI



VI.

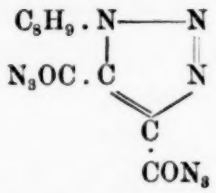
zuzuschreiben ist.

Dieser Körper zeigt die charakteristischen Eigenschaften eines sekundären Hydrazids.

---

[1]) Vgl. Michael, Lühn u. Higbee, Am. **20**, 377 (1899).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid entsteht jedoch nicht das erwartete Diazid (VII):



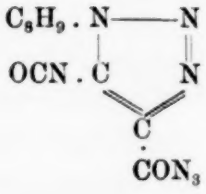
VII.

vielmehr wurde auch bei vorsichtigstem und raschestem Arbeiten ein Körper von zunächst plastischer Konsistenz erhalten, der fest wurde und einen Zersetzungspunkt von etwa 150° besaß. Sein Analysenergebnis entsprach der Formel: $C_{12}H_9N_7O_2$.

Daraus geht hervor, daß das Diazid nicht existenzfähig ist; vielmehr verliert eine Carbonazidogruppe bereits bei der Entstehung ein Molekül Stickstoff und geht in die Isocyanatgruppe über. Ähnliche Sonderfälle bei der Curtiusschen Abbaureaktion sind bekannt.[1])

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Isocyanatgruppe in der 5-Stellung des Triazolringes gebildet wird. Die sterisch behinderte Stellung der intermediär sicher entstehenden 5-Carbonazidogruppe macht deren spontanen Stickstoffverlust verständlich. Im übrigen verleiht die 5-Stellung im Triazolring dem jeweiligen Substituenten einen hohen Grad von Labilität.[2]) Die Ausspaltung des Carboxyls aus 4,5-disubstituierten 1-Phenyltriazolen erfolgt z. B. in der 5-Stellung mit großer Leichtigkeit und bei 4,5-Dicarbonsäuren in erster Linie. Die Umwandlung der Aminogruppe in die Anilinogruppe im 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol ist ein weiterer Fall für ein besonderes Verhalten des Substituenten in 5-Stellung.

Dem Azido-isocyanat-triazol ist demnach die Formel (VIII) zuzuschreiben:



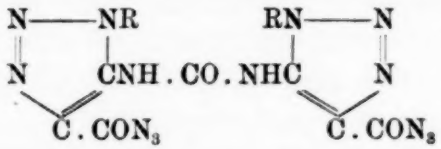
VIII.

[1]) Th. Curtius, Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonazide. Dies. Journ. [2] **94**, 273 (1916).

[2]) O. Dimroth, Ber. **35**, 1029 (1902); Ann. Chem. **364**, 183 (1908).

Wir haben dieses Azidoisocyanat der Verkochung in absolutem Methyl- und Äthylalkohol unterworfen, in der Annahme, daß beide Male in normaler Reaktion die Diurethane entstehen würden. Das war jedoch nicht der Fall. Nachdem jeweils etwa die berechneten Mengen Stickstoff entstanden und die Versuche abgebrochen worden waren, gestatteten die rotbraun gefärbten Reaktionsgemische nicht, den Diurethanen entsprechende Körper zu isolieren.

Die Verkochung mit Äthylalkohol lieferte nur Harze, während aus der Verkochung mit Methylalkohol neben dem in der Hauptsache entstandenen Harz als einziges krystallisiertes Produkt ein symmetrischer Harnstoff von der Formel (IX):



IX.

entstanden war. Der Harnstoff enthält die unveränderte 4-Carbonazidogruppe, die sich bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure leicht als Stickstoffwasserstoff nachweisen läßt. Er entsteht nicht aus dem Azidoisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Wasser und verdankt seine Entstehung dem Umstand, daß seine Carbonazidogruppen bei der Siedetemperatur des Methylalkohols nur äußerst schwer angegriffen werden.

Die Hydrolyse der bei den beiden Verkochungen in der Hauptsache entstandenen Harze, in denen immerhin geringe Mengen der Urethane vorliegen konnten, führte bei wechselnden und gelindesten Bedingungen nicht zum Diamin.

Die zur Ermittlung der Konstitution des erwähnten symmetrischen Harnstoffs, in dem ursprünglich ein Urethan vermutet wurde, durchgeführten Hydrolysierversuche führten übrigens nur zu dessen völliger Zersetzung. Dies weist darauf hin, daß unter den Bedingungen einer Hydrolyse der Triazolring leicht zerstört werden kann, und daß, selbst wenn in den beiden Verkochungsrückständen die Urethane vorgelegen hätten, die Hydrolyse das Triazoldiamin, dessen Ring durch seine beiden Aminogruppen erheblich an Stabilität verliert, um so leichter zerstören konnte.

Praktischer Teil

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester

In 5 g im Wasserbade auf 75° erwärmten Acetylendicarbonsäuredimethylester werden 5 g p-Xylylazid allmählich mittels Tropftrichters eingetragen. Bei der erwähnten Temperatur kommt die Reaktion unter starker Selbsterwärmung in Gang; Kühlung unter 90° ist notwendig. Die Heftigkeit, mit der diese Kondensation vor sich geht, läßt es ratsam erscheinen, nur mit kleinen Mengen der genannten Substanzen zu arbeiten. Nachdem die Reaktion beendet ist, erwärmt man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, gibt dann etwa 50 ccm Wasser hinzu und leitet 10 Minuten Wasserdampf ein. Der Destillationsrückstand wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über entw. Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester in Form von schönen, farblosen Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86° schmelzen. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute: 8 g (82%).

4,728 mg gaben 10,055 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O.
3,820 mg „ 0,492 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O_4$ (289,22):		Gefunden:
C	58,11	58,04 %
H	5,23	5,10 „
N	14,53	14,77 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure[1])

1 g Ester wird mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm 70 prozent. Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in schönen Krystallen ab. Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern der Lösung ergibt die freie 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, die durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser rein erhalten wird. Sie ist in Äther, sowie in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur schwer löslich und schmilzt unter Kohlensäureabgabe bei 151°.

---

[1]) S. Michael, Lühn u. Higbee, Am. **20**, 377 (1899).

Die Ausbeute ist theoretisch. Mit Silbernitratlösung bildet die Säure ein schwer lösliches Silbersalz.

4,858 mg gaben 9,120 mg CO_2 und 1,97 mg H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_4 + H_2O$ (279,19):		Gefunden:
C	51,60	51,21 %
H	4,69	4,54 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid

20 g (etwa $^3/_{50}$ Mol) Triazoldicarbonsäuredimethylester werden mit 13 g (etwa $^{12}/_{50}$ Mol) Hydrazinhydrat und 33 g Äthylalkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid sofort ab und wird nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in weißen glänzenden Blättchen vom Schmp. 133,5° erhalten. Es löst sich in Salzsäure und in heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol hingegen nur schwer.

Ausbeute: 16 g (80 %).

3,678 mg gaben 6,680 mg CO_2 und 1,690 mg H_2O.
2,460 mg „ 0,746 ccm N bei 20° und 715 mm.

Ber. für $C_{12}H_{15}N_7O_2$ (289,25):		Gefunden:
C	49,79	49,55 %
H	5,23	5,14 „
N	33,90	33,24 „

Die Substanz bildet eine Diacetonyl- und eine Dibenzalverbindung.

Diacetonylverbindung des 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazids

Eine Probe des Dihydrazids wird 10 Minuten mit wenig Aceton gekocht. Es findet zuerst Lösung statt; bei weiterem Kochen erstarrt dann plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinen Brei. Die Diacetonylverbindung bildet weiße Blättchen, die am besten aus Aceton rein erhalten werden. Schmp. 207°.

5,060 mg gaben 10,820 mg CO_2 und 2,80 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{23}N_7O_2$ (369,34):		Gefunden:
C	58,51	58,34 %
H	6,28	6,19 „

Dibenzalverbindung des 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazids

Die wäßrige Lösung des Dihydrazids wird mit Benzaldehydwasser kurze Zeit geschüttelt, worauf die Dibenzalverbindung in weißen Flocken ausfällt. Sie wird abgesaugt und mit reichlich Wasser nach-

gewaschen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und wurde aus Methylalkohol rein erhalten. Schmp. 186°.

4,76 mg gaben 11,600 mg CO_2 und 2,27 mg H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_7O_2$ (465,38):		Gefunden:
C	67,06	66,49 %
H	4,98	5,33 „

Sekundäres Hydrazid der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure

Trennt man das sich beim Erkalten sofort abscheidende Dihydrazid von der Mutterlauge und dampft diese zur Trockne, so bleibt das als Nebenprodukt entstandene sekundäre Hydrazid zurück. Es wird aus Eisessig rein erhalten und krystallisiert mit 1 Mol des Lösungsmittels in weißen Nädelchen vom Schmp. 286° (u. Z.). Außerdem ist es in Methylalkohol, Aceton und Alkalien löslich, löst sich hingegen nicht in Benzol, Xylol sowie in verdünnter und konzentrierter Salzsäure. Die Verbindung ist weder diazotierbar, noch gibt sie eine Benzalverbindung und reduziert selbst beim Kochen eine ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Auch spaltet sie bei kurzem Kochen mit Alkalien kein Hydrazin ab, sondern wird vielmehr beim Ansäuern unverändert zurückerhalten. Sie gibt mit Silbernitratlösung ein Silbersalz.

I. 4,360 mg gaben 8,520 mg CO_2 und 1,935 mg H_2O.
2,452 mg „ 0,487 ccm N bei 22,5° und 729 mm.
II. 4,900 mg „ 9,500 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O.
2,695 mg „ 0,545 ccm N bei 22,5° und 726 mm.

Berechnet für $C_{12}N_5H_{11}O_2 + CH_3COOH$ (317,24):		Gefunden: I.	II.
C	52,99	53,31	52,89 %
H	4,77	4,97	5,02 „
N	22,08	22,01	22,36 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat

5 g Dihydrazid werden in 50 ccm Wasser und 13,5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Hierbei scheidet sich eine plastische, weiße Masse ab, die auf einer gekühlten Nutsche rasch abgesaugt und durch Kneten mit Eiswasser gereinigt wird. Die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird fest und hat einen ungefähren Zersetzungspunkt von 150°. Sie löst sich

in der Kälte leicht in Chloroform, Ligroin; ist ferner in Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol und schwer in Äther löslich. Unlöslich in Ligroin. Ausbeute 92%.

Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_9N_7O_2$ und entspricht einem gegenüber dem Diazid um zwei Stickstoffatome ärmeren Körper. Es ist somit anzunehmen, daß aus einer Azidogruppe des Diazids bereits bei dessen Entstehung unter spontanem Verlust von einem Molekül Stickstoff eine Isocyanatgruppe entsteht. Die Bildung eines symmetrischen Harnstoffs bleibt trotz der Gegenwart von Wasser aus.

3,360 mg gaben 6,270 mg CO_2 und 1,28 mg H_2O.
1,835 mg „ 0,581 ccm N bei 23,5° und 726 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9N_7O_2$ (283,2):		Gefunden:
C	50,87	50,91 %
H	3,20	4,26 „
N	34,63	34,82 „

Die Werte für das Diazid sind:

Berechnet für $C_{12}H_9N_9O_2$ (311,22): C = 46,29, H = 2,92, N = 40,52%.

Verkochung des Azidoisocyanats in Methylalkohol

7 g Azidoisocyanat werden in 40 ccm absolutem Methylalkohol verkocht. Nach 9 Stunden ist die Gasentwicklung (720 ccm) beendet. Aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten sofort weiße Nädelchen ab (1,4 g). Dieser Körper wird aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 164° unter spontaner Zersetzung. Er löst sich in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol, Äther und Chloroform schwerer und ist in Wasser unlöslich.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze spaltet er Stickstoffwasserstoff ab, der im Destillat als Silberazid nachgewiesen werden kann. Der Körper stellt somit nicht das erwartete Diurethan dar, ist vielmehr ein Nebenprodukt der Verkochung, das noch unzerstörte Azidgruppen enthält, die in siedendem Methylalkohol nur äußerst langsam verändert werden. Er verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol tritt stets langsame Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung ein. Dementsprechend sind die Analysenwerte nicht besonders

scharf. Sie entsprechen einem symmetrischen Harnstoff der Formel (IX).

I. 3,035 mg gaben 5,725 mg CO_2 und 1,170 mg H_2O.
1,874 mg „ 0,635 ccm N bei 23° und 729 mm.
II. 3,020 mg „ 5,760 mg CO_2 und 1,177 mg H_2O.
2,735 mg „ 0,920 ccm N bei 22° und 733 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_{14}O_3$ (540,38):	Gefunden: I.	II.
C	51,10	51,46	52,03 %
H	3,73	4,31	4,36 „
N	36,29	37,48	37,54 „

Durch Einengen der Mutterlauge können keine weiteren Mengen Substanz erhalten werden. Schließlich bleibt ein zähes rotbraunes Harz zurück, das nach einiger Zeit zu einer glasigen Masse erstarrt (4,85 g), aus der sich nichts isolieren läßt.

Dieses Harz, das möglicherweise das Diurethan darstellte, wurde zwecks Hydrolyse 4 Stunden mit konzentrierter Barytlauge gekocht. Bei der Aufarbeitung des Versuchs zeigte sich, daß das Diamin nicht entstanden war.

Die Hydrolyse des symmetrischen Harnstoffs unter wechselnden Bedingungen und bei verschiedenen Temperaturen förderte ebenfalls kein positives Ergebnis.

Verkochung des Azidoisocyanats in Äthylalkohol

Während bei der Verkochung in absolutem Methylalkohol aus der rotbraun gefärbten Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten ein gut krystallisierter Körper erhalten werden kann, gelingt es in diesem Falle selbst nach dem Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nicht eine entsprechende Substanz aufzufinden. In der Lösung sind nur Harze vorhanden.

2 g des nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibenden verharzten Rückstandes aus der Äthylalkoholverkochung werden 3 Stunden mit 100 ccm konzentrierter Barytlösung gekocht und in die Flüssigkeit in der Hitze Kohlensäure eingeleitet. Der Bariumcarbonatniederschlag wird abfiltriert und nochmals mit Wasser ausgekocht. Die beiden Filtrate werden ausgeäthert, der Äther getrocknet und weggenommen. Es bleibt ein sehr geringer, öliger Rückstand, der in der Hauptsache aus etwas p-Xylidin besteht. Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und Gärungschemie der Techn. Hochschule in Dresden

Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II

Von

A. Heiduschka und **B. Bienert**

(Eingegangen am 6. April 1928)

Anschließend an unsere erste Mitteilung über das Kakaorot[1]) wollen wir im folgenden noch einige Ergänzungen dazu machen.

Um bei der Darstellung des Kakaorotes die Arbeitsweise etwas abzukürzen, wurde der Bleiniederschlag nicht mit schwefliger Säure, sondern gleich mit alkoholischer Salzsäure (50 ccm 25 prozent. Salzsäure und 950 ccm Alkohol) zersetzt, die abgeheberte und filtrierte Lösung im Vakuum eingeengt und durch Zufügen von neuer starker Salzsäure gefällt. Das Kakaorot wurde auf diese Weise mit derselben Ausbeute wie früher (1,2—1,6 %) und nahezu dem gleichen Reinheitsgrade erhalten.

Nachdem schon vorher festgestellt worden war, daß Zinkstaub bei erhöhter Temperatur auf Kakaorot einwirkt, wurden nochmals 8,3 g des letzteren mit einem sehr großen Überschuß von Zinkstaub vermischt und im Kohlensäurestrome vorsichtig trocken destilliert. Die Dauer des Erhitzens, während welcher die Temperatur nur allmählich bis zur Rotglut gesteigert wurde, betrug $3^1/_2$ Stunden. Es wurden zwei Fraktionen erhalten. Die zuerst übergehende Fraktion, etwa $^1/_2$ ccm, besaß einen Siedepunkt von 98° und bestand aus unreinem Wasser:

0,2087 g gaben 0,0168 g CO_2 und 0,2088 g H_2O.

$C = 2{,}19\,\%$, $H = 11{,}19\,\%$.

[1]) Dies. Journ. [2] 117, 262 (1927).

Die zweite Fraktion, 0,25 ccm, stellte ein dunkelgelbes, schmutziges Öl dar, welches bei 174—178° zu sieden anfing, aber bis 250° keinen konstanten Siedepunkt zeigte und sich beim Stehen oder Erhitzen dunkler färbte.

0,1212 g gaben 0,3843 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.
C = 86,47 %, H = 11,54 %.

Wahrscheinlich bestand der größte Teil des Öles aus Mesitylen, das aus Kakaorot ähnlich entstehen kann, wie Benzol aus Catechinen.

Obgleich das Kakaorot gegen Oxydationsmittel äußerst empfindlich ist und von den gebräuchlichsten Reduktionsmitteln nicht angegriffen zu werden scheint, wird es in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Wasserstoff (in statu nascendi) langsam entfärbt.

Wider Erwarten war der mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung gebildete, schon früher erwähnte[1]) und durch Ansäuern ausgefällte gelbe, flockige Niederschlag nicht identisch mit dem durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Kakaorot in alkoholischer Lösung entstehenden, durch Säure gleichfalls fällbaren, braunen Körper.

Man sollte eigentlich glauben, daß das Wasserstoffsuperoxyd zu sauerstoffreicheren Verbindungen führt, doch zeigt die Verbrennungsanalyse dieses Stoffes, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsaurem Wasser gereinigt wurde, gerade das Gegenteil:

0,1608 g gaben 0,3945 g CO_2 und 0,1046 g H_2O.
C = 66,91 %, H = 7,28 %.

Eine nach 3 Wochen ausgeführte Analyse zeigte, daß diese Substanz nicht beständig ist, sondern wieder langsam Sauerstoff aufnimmt.

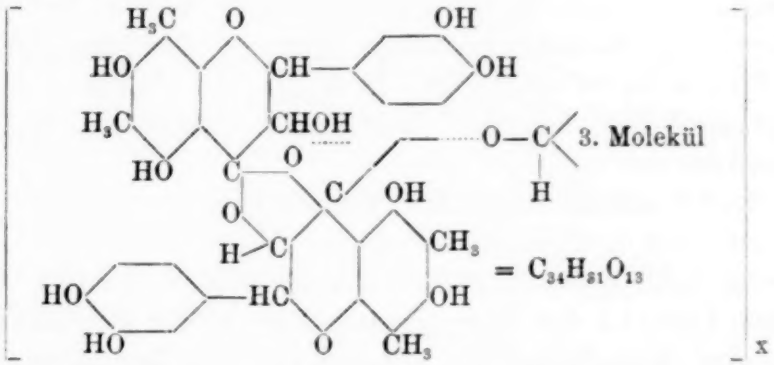
0,1940 g gaben 0,4710 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.
C = 66,21 %, H = 6,94 %.

Dieser im frischen Zustande gelbbraune, in Alkohol leicht mit gelbbrauner Farbe lösliche Stoff, dessen Zersetzungspunkt bei 170—180° liegt, ist in heißem Wasser nur spurenweise löslich und wird von kalter Kalilauge langsam mit rotbrauner

[1]) Dies. Journ. [2] 117, 271 (1927).

bis dunkelroter Farbe aufgenommen. Die erhitzte alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern einen rotbraunen Niederschlag aus.

Da die weiter unten näher beschriebenen Derivate Analysenresultate geben, die darauf hindeuten, daß dem Kakaorot eine wasserärmere Formel als die früher angeführte zukommt, schlagen wir jetzt für das Kakaorot folgende abgeänderte Konstitutionsformel vor:



Die Formel gibt das Verhalten des Kakaorotes, das kein Farbstoff im gebräuchlichen Sinne ist, gegen Kalilauge sehr gut wieder.

Die rasche Veränderung, welche die grüne Lösung des Kakaorotes in verdünnter Kalilauge erfährt, wäre dann darauf zurückzuführen, daß der die zwei Sauerstoffatome enthaltende, voraussichtlich sehr labile Fünfring rasch hydrolytisch aufgespalten wird, denn beim Ansäuern fällt nicht mehr Kakaorot, sondern eine braune Substanz von der Zusammensetzung des Kakaorotes, bezogen auf die frühere wasserreichere Formel, aus.

Eine sehr starke Stütze erhält, wie oben erwähnt, die neu aufgestellte Kakaorotformel durch das Acetyl-, Benzoyl- und Methylderivat, die alle drei unter Bedingungen dargestellt wurden, die bei größter Schonung des Kakaorotes eine möglichst vollkommene Acetylierung, Benzoylierung und Methylierung gewährleisteten.

Zur Acetylierung des Kakaorotes wurden 4,8 g desselben in 250 g Pyridin gelöst, unter Abkühlung mit einer Eis–Kochsalz–Kältemischung mit etwas mehr als der berechneten, in Chloroform gelösten Menge von Acetylchlorid versetzt und 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde in viel überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegossen, das Acetylderivat aus der abgetrennten, konzentrierten Chloroformlösung mit Äther gefällt und nach dem Abfiltrieren mit Äther und etwas Alkohol ausgewaschen. Es wurde mit Alkohol, Essigsäure und Aceton gereinigt; um Schmierenbildung dabei zu vermeiden, löst man zweckmäßig in heißem Aceton und fügt ein heißes Gemisch von Alkohol und Eisessig zu. Das gereinigte Acetylderivat bildet ein amorphes, schwach bräunlichgelbes Pulver, welches in Aceton, heißem Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin leicht löslich ist. In Anilin, Äthylalkohol, Benzol, Essigäther, Methylalkohol, Nitrobenzol, Toluol und Xylol ist es weniger gut löslich.

Von Kalilauge wird das Acetylkakaorot, das sich beim Erhitzen auf 210—215° zersetzt, schon in der Kälte angegriffen und in der Hitze sofort unter Dunkelfärbung zerstört. In dem Destillat der angesäuerten Lösung läßt sich leicht mit Hilfe der Kakodylreaktion die entstandene Essigsäure nachweisen. Schwefelsäure (2:1) verseift rasch in der Wärme unter Ausscheidung von unlöslichen dunkelroten Flocken.

Bei der Verbrennung des über konzentrierter H_2SO_4 und Ätzkali getrockneten Acetylderivats gaben:

I. 0,1883 g Substanz 0,4205 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
II. 0,2038 g „ 0,4553 g CO_2 „ 0,0869 g H_2O.

I. C = 60,91 %, H = 4,71 %
II. C = 60,93 „ , H = 4,77 „
Im Mittel: C = 60,92 „ , H = 4,74 „ .

Die Bestimmung der Acetylzahl wurde nach der Methode von Wenzel ausgeführt:

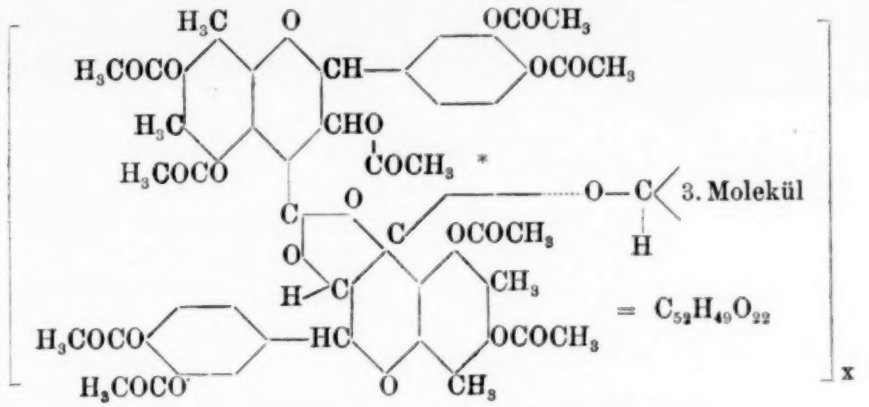
I. 0,2931 g verbrauchten 24,25 ccm n/10-KOH = 0,1455 g Essigsäure.
II. 0,2393 g verbrauchten 19,52 ccm n/10-KOH = 0,1171 g Essigsäure.

Acetylzahl[1]): I. 49,64 %, II. 48,94 %.
Im Mittel: = 49,29 %.

Dem vollständig acetylierten Kakaorot soll erwartungsgemäß folgende Formel zukommen:

---

[1]) = g Essigsäure aus 100 g Substanz.



Berücksichtigt man den Faktor x, der ein teilweises Verschwinden der mit * bezeichneten acetylierten Hydroxylgruppe verursachen muß, so müssen die gefundenen Werte zwischen den aus der Formel berechneten Werten und den Werten eines Oktaacetylderivats liegen, was tatsächlich der Fall ist.

Berechnet aus dem

Octaacetylderivat: Acetylzahl = 48,83 %, C = 61,04 %, H = 4,78 %.
Nonanacetylderivat: „ = 52,68 „ , C = 60,88 „ , H = 4,78 „ .

Das Benzoylderivat wurde in derselben Weise wie das Acetylderivat hergestellt, indem 2 g Kakaorot mit überschüssigem, in Chloroform gelöstem Benzoylchlorid mit Pyridin als Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden benzoyliert wurden. Das Reaktionsgemisch wurde nun genau wie beim Acetylderivat aufgearbeitet. Es wurde durch wiederholtes Lösen in Aceton und Fällen mit Alkohol gereinigt. Der erhaltene Körper stellte ein fast weißes, schwach gelbliches, leichtes amorphes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung und Zusammensintern bei 219—220° C zersetzte. Durch den Eintritt der Benzoylgruppe wurde die Löslichkeit ähnlich beeinflußt wie durch den Eintritt der Acetylgruppe. Das Benzoylderivat ist leicht löslich in Aceton, Anilin, Benzol, Chloroform, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Phenol, Pyridin, gut oder wenig löslich in Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Xylol. Es war zum Unterschied vom Acetylderivat in kalter Kalilauge unlöslich, ließ sich aber durch heiße Kalilauge glatt verseifen. Nach dem Verseifen wurde die Benzoesäure durch Ausäthern der angesäuerten rotgelben, von den rotbraunen Flocken abfiltrierten Lösung isoliert

und durch den Schmelzpunkt von 120° (statt 121°), sowie durch den charakteristischen Geruch des Benzoesäureäthylesters einwandfrei nachgewiesen.

I. 0,1113 g Benzoylderivat gaben 0,2982 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
II. 0,1300 g „ „ 0,3478 g CO_2 „ 0,0518 g H_2O.

I. C = 73,07 %, H = 4,52 %
II. C = 72,97 „ , H = 4,46 „
Im Mittel: C = 73,02 „ , H = 4,49 „ .

Berechnet wurden für

$C_{17}H_{11}O_3(OCOC_6H_5)_5$:	C = 73,24 %,	H = 4,22 %
Nonanbenzoylkakaorot:	C = 73,53 „ ,	H = 4,23 „
Octabenzoylkakaorot:	C = 73,02 „ ,	H = 4,26 „ .

Obgleich aus den Werten der Verbrennungsanalyse kein sicherer Schluß gezogen werden kann und es leider praktisch nicht möglich war, die Benzoylzahl zu bestimmen, wird man trotzdem die dem Acetylderivate analoge Formel für das Benzoylderivat annehmen können.

Die Methylierung des Kakaorotes wurde mit Dimethylsulfat vorgenommen. 6 g Kakaorot und 13,4 g Dimethylsulfat wurden mit überschüssiger 10 prozent. Natronlauge zwei Tage stehen gelassen. Es hatte sich ein gelbbrauner Niederschlag abgeschieden, den wir als Methylderivat I (2,74 g) bezeichneten. Nachdem festgestellt worden war, daß das in Chloroform gelöste Methylderivat I durch Verdunsten des Lösungsmittels nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde es durch häufiges Lösen in Eisessig und Fällen mit heißem Wasser so lange gereinigt, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich gefärbt blieb. Das mit einer Ausbeute von 1,68 g = 25 % erhaltene Methylderivat I bildete ein hellbraunes, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen auf 213—216° zersetzte. In Aceton, heißem Amylalkohol, Anilin, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Phenol und Pyridin war es leicht, in Äthylalkohol, Essigäther und Methylalkohol weniger leicht löslich.

I. 0,1404 g gaben 0,3398 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
II. 0,1559 g „ 0,3767 g CO_2 „ 0,0836 g H_2O.

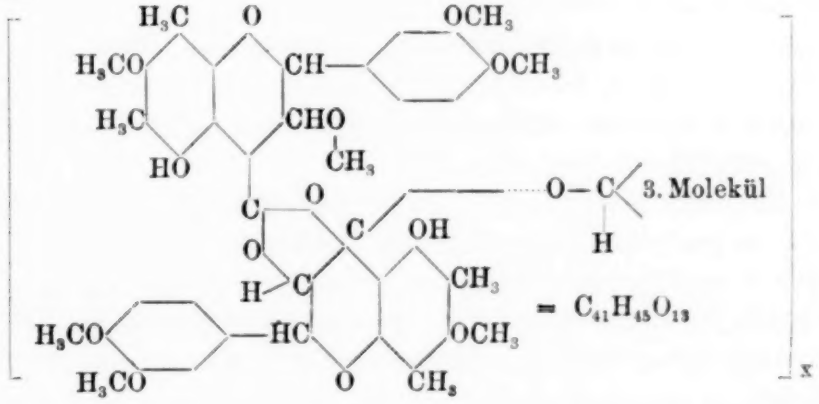
I. C = 66,00 %, H = 6,11 %
II. C = 65,90 „ , H = 6,00 „
Im Mittel: C = 65,95 „ , H = 6,06 „ .

Die Methoxybestimmung wurde nach Zeisel in dem von Stritar modifizierten Apparate ausgeführt:

I. 0,2719 g gaben 0,6090 g AgJ = 0,0804 g CH_3O.
II. 0,2570 g „ 0,5572 g AgJ = 0,0766 g CH_3O.

CH_3O: I. 29,57 %, II. 29,78 %.
Im Mittel: CH_3O = 29,68 %.

Während durch das Acetylderivat 9 OH-Gruppen im Kakaorot nachgewiesen werden können, entspricht das mit Dimethylsulfat gewonnene Methylprodukt I einem Heptamethyläther:



Den obigen gefundenen Werten stehen nachfolgende berechnete gegenüber:

CH_3O = 29,13 %, C = 66,04 %, H = 6,04 %.

Der aus der ersten Mutterlauge von Methylderivat durch Ansäuern ausgefallene Niederschlag wurde in einen in Aceton leicht, und in einen darin schwer löslichen Teil zerlegt.

Der leicht lösliche Teil wurde nach dem Verdunsten des Acetons mit Eisessig ausgekocht, wobei ein rotbrauner Rückstand, wahrscheinlich zersetztes Kakaorot, zurückblieb und durch Fällen mit Wasser gereinigt. Das auf diese Art mit einer Ausbeute von 0,75 g gewonnene Methylderivat II war ein braunes, amorphes Pulver, das einen Zersetzungspunkt von 215° besaß.

I. 0,1780 g gaben 0,4223 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.
II. 0,1674 g „ 0,3974 g CO_2 „ 0,0790 g H_2O.

I. C = 64,71 %, H = 5,33 %
II. C = 64,74 „, H = 5,28 „
Im Mittel: C = 64,72 „, H = 5,30 „.

I. 0,1364 g gaben 0,1974 g AgJ = 0,0271 g CH_3O.
II. 0,2158 g „ 0,3092 g AgJ = 0,0424 g CH_3O.

CH_3O: I. 19,88 %, II. 19,87 %.
Im Mittel: CH_3O = 19,875 %.

Das Methylderivat II stellt vermutlich ein Gemisch von einem Trimethyläther mit einem Pentamethyläther des Kakaorotes vor.

Der in Aceton schwer lösliche Teil wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, wobei er in einer in Aceton wieder etwas leichter löslichen Form fiel, durch Behandeln mit Eisessig und Wasser gereinigt und dadurch von dem dunkelbraunen, in Eisessig unlöslichen Körper getrennt. Dieses Methylderivat III wurde in einer Menge von 0,06 g erhalten und war ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, das nicht näher untersucht wurde.

Bei den Methylderivaten ist der Einfluß auf die Farbe der Substanz, den die steigende Zahl der Methylgruppen im Molekül ausübt, sehr schön zu erkennen. Methylderivat I ist hellbraun, Methylderivat II braun und Methylderivat III, das wohl sicher noch schwächer methylisiert ist, dunkelbraun gefärbt.

Wurde lufttrockenes Kakaorot mit Phenylhydrazin verrieben und damit 1—2 Tage stehen gelassen, dann konnte aus der rotbraunen Schmiere durch Auswaschen mit kalter verdünnter Salzsäure oder Essigsäure ein brauner Körper gewonnen werden, welcher sich beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure wieder in Kakaorot verwandeln ließ und deshalb vermutlich ein Phenylhydrazinderivat des Kakaorotes ist. Die Substanz konnte noch nicht genügend rein erhalten und weiter untersucht werden.

Mit Kaliumäthylat versetzt, gab die alkoholische Lösung des Kakaorotes einen dunkelbraunroten, mit Natriumäthylat einen dunkelbraungrünen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat fällte das Kakaorot aus alkoholischer Lösung zum Teil als bräunlichen Niederschlag aus, doch blieb der größte Teil des Kakaorotes infolge der Einstellung des Gleichgewichtes in Lösung.

Ist durch das Acetylderivat das Vorhandensein von neun Sauerstoffatomen in Form von Hydroxylgruppen nachgewiesen,

so bleiben, abgesehen von der aufgestellten Formel, immer noch vier Sauerstoffatome im Molekül Kakaorot übrig, über deren Funktionen man zurzeit keine genaueren Angaben machen kann. Die Gegenwart einer Carboxylgruppe im Kakaorot ist nicht anzunehmen, da es sich in Natriumbicarbonatlösung nicht auflöst, trotzdem es mit Sodalösung fast augenblicklich mit schön roter, beständiger Farbe in Lösung geht. Die Sauerstoffatome müssen daher entweder ätherartig gebunden oder in Form von Carbonylgruppen vorhanden sein. Der Nachweis der letzteren Form konnte trotz des oben beschriebenen Phenylhydrazinderivats noch nicht mit genügender Genauigkeit erbracht werden. Im ersten Augenblick scheint dieses Verhalten gegen die angenommene Formel zu sprechen, da keine Carbonylgruppe darin enthalten ist. Es liegt aber auf der Hand, daß der sauerstoffhaltige Fünfring sicher ein gegen alkalische Stoffe sehr instabiles Gebilde ist und unter Aufnahme von Wasser sehr leicht unter Bildung von zwei Carbonylgruppen aufgespalten werden kann.

Für das Kakaorot wurde als Muttersubstanz das 3′,4′,3,5,7-Pentaoxy-6,8-dimethyl-2,3-dihydroflavon angenommen, wobei unwillkürlich die Frage auftaucht, ob das Kakaorot als Flavonabkömmling noch einige der für die Flavonderivate charakteristischen Eigenschaften besitzt. Diese Frage ist aus folgenden Gründen zu bejahen.

1. Das Kakaorot gibt in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kaliumacetat einen Niederschlag.

2. Das Kakaorot gibt mit Dimethylsulfat und Alkali nur einen Heptamethyläther, da die fünfständige Hydroxylgruppe durch den Einfluß der maskierten Carbonylgruppe der Methylierung entzogen wird.

3. Der Heptamethyläther des Kakaorotes ist in Alkalilauge unlöslich, liefert aber wahrscheinlich in alkoholischer Lösung mit Kaliumäthylat eine durch Wasser leicht zersetzliche Kaliumverbindung.

4. Das Kakaorot bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung, die sich durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure wieder spalten läßt, ein Merkmal, das die Annahme eines hydrischen Flavonkernes berechtigt, da die Flavone und Xanthone nicht mit Hydroxylamin reagieren, Flavanone jedoch

mit größter Leichtigkeit Oxime bilden, die beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Flavanone wieder zurückbilden.

Die für die Flavone typischen Säurederivate, wie Quercetinsulfat, Quercetinhydrochlorid usw., konnten nicht dargestellt werden.

Der Farbstoffcharakter der Flavone, die kräftige Beizenfarbstoffe sind, ist wohl von vornherein nicht zu erwarten, da hier ein hydriertes Flavonderivat vorliegt.

Weitere Untersuchungen werden uns einen immer größeren Einblick in die Konstitution dieses interessanten Stoffes geben.

Dresden, am 4. April 1928.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien

Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl

Von

Karl Fuchs

(Eingegangen am 29. März 1928)

Zur präparativen Darstellung von Quecksilberdimethyl sind in der Literatur mehrere Vorschriften bekannt. Neben den schon lange benutzten Methoden aus Natriumamalgam und Methyljodid[1]), oder aus einer Grignardlösung von Methylmagnesiumjodid und trockenem Mercurichlorid[2]), läßt sich Quecksilberdimethyl auch durch Elektrolyse von Methylquecksilberacetat[3]), sowie durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf eine salzsaure Mercurichloridlösung[4]) darstellen.

An Stelle des kostspieligen Jodmethyls, bei dessen niedrigem Siedepunkt, auch noch Verluste durch Verdampfen schwer zu vermeiden sind, kann man zur Darstellung von Quecksilberdimethyl Dimethylsulfat verwenden.

Beim Schütteln eines Gemisches von Dimethylsulfat und Essigsäuremethylester mit 0,5—0,8 prozent. Natriumamalgam erhält man Quecksilberdimethyl leicht in 60—65 prozent. Ausbeute, berechnet auf das angewandte Natrium. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung so rasch, daß man nach der unten angegebenen Vorschrift bequem in einem halben Tage eine größere Menge reines Quecksilberdimethyl herstellen kann. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß bei den angewandten Versuchsbedingungen nur eine Methylgruppe des Dimethylsulfats methylierend wirkt.

---

[1]) Frankland u. Duppa, Ann. Chem. **130**, 105; L. W. Jones u. L. Werner, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1257.

[2]) C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 153.

[3]) J. L. Maynard u. H. C. Howard, Journ. Chem. Soc. London **123**, 960.

[4]) S. Hilpert u. M. Ditmar, Ber. **46**, 3740 (1913).

Bei Anwendung von Diäthylsulfat erhält man ebenfalls Quecksilberdiäthyl, doch sind hierbei die Ausbeuten nicht besser als bei Verwendung von Äthylbromid.

Es wurde auch versucht, an Stelle von Essigsäuremethylester, Acetessigsäuremethylester als Katalysator zu verwenden. Hierbei entstand fast gar kein Quecksilberdimethyl, hingegen reichliche Mengen gasförmiger Produkte, so daß anzunehmen ist, daß hierbei in der Hauptsache eine Wurtzsche Reaktion eintrat. Versuche, die Ausbeute an Quecksilberdimethyl durch Zusatz von trockenem, fein pulverisiertem Mercurichlorid und einem entsprechenden Überschuß an Dimethylsulfat zu erhöhen, lieferten kein befriedigendes Ergebnis. Neben einer etwa 55 prozent. Ausbeute an Quecksilberdimethyl hatten sich nur etwa 5% vom Gewicht des zugefügten Quecksilberchlorids in Methylquecksilberchlorid vom Schmp. 170° verwandelt.

Darstellung von Quecksilberdimethyl

2 kg 0,5 prozent., frisch bereitetes Natriumamalgam (1 Mol Natrium) werden in einer 1 Liter fassenden Druckflasche mit 55 g säurefreiem Dimethylsulfat (1 Mol) und 10 g Essigsäuremethylester geschüttelt. Es ist ratsam, anfangs nur sehr langsam zu schütteln, da die Reaktion unter Selbsterwärmung auf 60—70° schnell verläuft. Die zu Beginn breiartige Emulsion von Natriumamalgam entmischt sich nach beendeter Reaktion zu Quecksilber, auf welchem ein kugeliges Gemisch des Reaktionsproduktes mit methylschwefelsaurem Salz schwimmt. Man schüttelt noch bis zum völligen Erkalten der Masse, öffnet vorsichtig (wenig Druck) die Flasche, fügt etwa 200 ccm Wasser hinzu und schüttelt bis zur Lösung der Salze. Hierauf destilliert man mit einem schwachen Wasserdampfstrom unter guter Kühlung das Quecksilberdimethyl ab und fängt es unter Eiswasser auf.

Ausbeute an rohem Produkt 38 g

Zur Reinigung mischt man mit etwa gleichen Gewichtsteilen 10 prozent. alkoholischer Kalilauge, läßt einige Stunden bei etwa 36° stehen, und fällt hierauf das Quecksilberdimethyl mit Wasser aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat, erhält man beim Destillieren 32 g reines Quecksilberdimethyl vom Sdp. 91,5—92,5° bei 745 mm Hg.

Mitteilung aus dem Laboratorium
von Prof. Dr. S. S. Nametkin, Moskau

Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

II. Mitteilung

Von

L. N. Lewin

(Eingegangen am 28. April 1928)

Eine präparative Methode zur Darstellung von Sulfoxyden und Sulfonen, sowie eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Sulfoxyden

Wie ich in der ersten Mitteilung[1]) geschrieben habe, beabsichtigte ich die Darstellung von Sulfoxyden. In der vorliegenden Arbeit habe ich auch die Herstellung von Sulfonen mit einbegriffen; sie mußten, wie aus den Resultaten der ersten Mitteilung ersichtlich ist, ohne Schwierigkeiten in quantitativer Ausbeute zu erhalten sein.

Was die Bildung von Sulfoxyden anbetrifft, so ergibt sich aus anderen Untersuchungen, daß die Oxydation von Sulfid zu Sulfoxyd verhältnismäßig leicht schon mit schwächeren Oxydationsmitteln vor sich geht, während zur Bildung von Sulfon die Sulfoxyde mit starken Oxydationsmitteln behandelt werden. Wie aus den Oxydationstabellen von α,α'-Dichlormethylsulfid und von β,β'-Dichloräthylsulfid (1. Mitteilung) ersichtlich ist, wird ungefähr die Hälfte des gesamten benötigten Sauerstoffs sehr rasch verbraucht (beim $S<^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$ in wenigen Minuten), während die andere Hälfte im Verlauf von vielen Stunden in Reaktion tritt. Zusammen mit dem oben Gesagten schien

[1]) Dies. Journ. [2] **118**, 282 (1928).

dies für die Annahme zu sprechen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfoxydbildung eine viel größere als die der Sulfonbildung ist.

Um die Bildung von Sulfonen in der ersten Phase möglichst vollkommen auszuschalten, wählte ich die folgenden Reaktionsbedingungen: 1. Es wird zum Sulfid nur die theoretische Menge Benzoylhydroperoxyd zugegeben. 2. Die Reaktion wird unter Kühlung und in verdünter Lösung durchgeführt. — Die fast quantitative Ausbeute an Sulfoxyd zeigt, daß die richtigen Reaktionsbedingungen getroffen waren. Es war nun naheliegend, auch die Sulfoxyde, ähnlich wie die Sulfide, mittels Benzoylhydroperoxyd in Sulfone überzuführen, und sie auf diese Art quantitativ auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

β,β'-Dichloräthylsulfoxyd $OS\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}$ und Phenylsulfoxyd $OS\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ oxydieren sich, wie zu erwarten war, quantitativ zu Sulfon. Eine Ausnahme bildet das Benzylsulfoxyd $OS\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$; hier geht die Oxydation auch nach 20 Stunden nicht weiter als bis etwa 80% an Sulfon.

Diese sehr interessante, aber vorläufig wenig erklärbare Tatsache — das Benzylsulfid selbst oxydiert sich äußert leicht quantitativ zum Sulfon — bedarf einer besonderen Untersuchung.

Da vorläufig die Frage einer Sulfoxyd- und Sulfonbildung mittels Benzoylhydroperoxyd prinzipiell zu lösen war, wurde die Bildung bereits bekannter Verbindungen untersucht. Es wurden die Sulfoxyde und Sulfone folgender Sulfide dargestellt: 1. β,β'-Dichloräthylsulfid, 2. Phenylsulfid und 3. Benzylsulfid.

Die Analyse der Sulfoxyde wurde mittels Benzoylhydroperoxyd titrimetrisch ausgeführt. Beim Benzylsulfoxyd, wo dies nicht möglich war, wurde der S-Gehalt durch Verbrennung festgestellt. Was die Sulfone anbetrifft, so glaubte ich sowohl auf Grund der Resultate der ersten Mitteilung, sowie der erhaltenen physikalischen Konstanten, von einer weiteren Analyse absehen zu dürfen.

Experimenteller Teil

A. β,β'-Dichloräthylsulfoxyd. 2,52 g Sulfid werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in Eis–Kochsalzlösung auf -10^0 abgekühlt. Dazu wird ebenfalls auf -10^0 abgekühlte theoretische Menge 0,9-normale Benzoylhydroperoxydlösung in Chloroform zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch in geschlossenem Kolben so lange unter Kühlung stehen, bis eine Probe aus angesäuerter KJ-Lösung kein J mehr ausscheidet. Nach Entfernung des Chloroforms wird das Sulfoxyd von der Benzoesäure auf Grund verschiedener Löslichkeit in Alkohol getrennt; aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 108,5—110,5°.

Analyse von $OS\langle^{CH_2CH_2Cl}_{CH_2CH_2Cl}$ mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Abgewogene Menge in g	Benzoyl-hydro-peroxyd in ccm	Zeitraum in Stdn.	Sulfon in %	Normalität des Benzoyl-hydro-peroxyds
1	0,1048	10	4	100,31	0,2415
2	0,1573	10	20	99,71	0,3549

B. Phenylsulfoxyd. 2 g Sulfid werden wie bei A behandelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird das Gemisch von Sulfoxyd und Benzoesäure mittels 5 prozent. Kalilauge behandelt. Benzoesäure geht in Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp.: 70—71,8°.

Analyse von $OS\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Abgewogene Menge in g	Benzoyl-hydro-peroxyd in ccm	Zeitraum in Stdn.	Sulfon in %	Normalität des Benzoyl-hydro-peroxyds
1	0,0868	10	3	100,11	0,2480
2	0,1021	10	21	99,81	0,2511

C. Benzylsulfoxyd. 2,4 g Sulfid werden wie bei A behandelt. Die Benzoesäure kann mittels 5 prozent. Kalilauge

oder kaltem Alkohol entfernt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 133—134,6°.

Analyse:

Berechnet für $OS(CH_2C_6H_5)_2$:		Gefunden:
S	15,82	15,74 %

D. β,β'-Dichloräthylsulfon. 1,5 g Sulfid werden in 40 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu wird 0,9-normale Benzoylhydroperoxydlösung in einem Überschuß von 15% zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang im geschlossenen Kolben stehen, und verjagt daraufhin im Vakuum das Chloroform. Auf Grund verschiedener Löslichkeit in Äther wird das Sulfon von der Benzoesäure getrennt. Aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 55—56°.

E. Phenylsulfon. 1,2 g Sulfid werden wie bei D behandelt. Die Trennung von der Benzoesäure kann mittels 5 prozent. Kalilauge oder kaltem Alkohol vorgenommen werden. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 123,5—125°.

F. Benzylsulfon. 1,3 g Sulfid wie bei D behandelt. Die Trennung kann auch hier mittels 5 prozent. Kalilauge oder kaltem Alkohol vorgenommen werden. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 149,5—151°.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Nametkin für seine Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, 18. Januar 1928.

Zur Technik der Glanzgoldfabrikation

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 5. März 1928)

Die Herstellung eines brauchbaren Glanzgoldes ist bereits in der Literatur[1]) so eingehend dargelegt worden, daß dem nichts mehr hinzuzufügen wäre, wenn nicht bei der ganzen Fabrikation eine Erhöhung der Rentabilität wünschenswert erschiene. Gewiß läßt sich mit gereinigten Resinaten sehr gut arbeiten, aber der hauptsächlich durch die Reinigung des Goldharzes verursachte hohe Chloroform- und Methylalkoholverbrauch, der vermehrte Arbeits- und Energieaufwand, die durch Filtrieren und Umgießen der goldhaltigen Lösungen verursachten, wenn auch stets kleinen Goldverluste und schließlich der beträchtliche Zinsverlust, der bei dem auf der langen Dauer des Verfahrens und auf der Umständlichkeit der einzelnen Operationen beruhenden entsprechend langen Verweilen des teueren Metalles im Fabrikationsprozeß nicht zu umgehen ist, müssen ihren nachteiligen Einfluß geltend machen. Es lag daher nahe, eine Vereinfachung der ganzen Arbeitsmethode anzustreben, welche die ungünstigen Faktoren auf ein Mindestmaß herabsetzt. Da außer einer Neutralisation eine Reinigung des Resinats für die Qualität des fertigen Glanzgoldes bedeutungslos ist, so kann eine Entfernung der nicht an das Metall gebundenen harzigen Bestandteile unterbleiben. Allerdings muß die Bereitung des Schwefelbalsams genau wie angegeben durchgeführt werden, weil sonst Sulfurierungs- oder Oxydationsprodukte darin entstehen, die eine Schleierbildung auf dem eingebrannten Metallüberzug hervorrufen. Als Vor-

[1]) P. P. Budnikoff, Ber. des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk Nr. 6, 211; F. Chemnitius, Sprechsaal 1927, 182; dies. Journ. [2] 117, 245 (1927).

bedingung für die nachstehende Darstellungsweise gilt die Verwendung von nur ganz reinem, auch nicht die geringsten Spuren Silber enthaltenden Goldmetall, da dessen Abscheidung über eine methylalkoholische Chlorgoldkaliumlösung in Fortfall kommt.

Die Umsetzung des Metalls bis zur Lösung des Harzes in Chloroform erfolgt in einem 7 Liter fassenden Kolben aus Jenaer Glas auf einem Wasserbade, das Abdestillieren des Chloroforms und die Mischung zum fertigen Produkt in einem zweiten Kolben von etwa 5 Liter Inhalt, so daß also nur ein einmaliger Gefäßwechsel nötig wird. Eine Isolierung des Harzes findet nicht statt. Innerhalb der Kolben läuft ein Rührwerk mit ungefähr 200 Touren in der Minute, damit erstens eine möglichst innige Berührung der wäßrigen Chlorgoldlösung mit dem Schwefelbalsam stattfindet, weiterhin die Neutralisation des Chloroforms beschleunigt und endlich die Lösung des Resinats in den Ölen erleichtert wird.

Nachdem das Metall unter Vermeidung eines größeren Überschusses von Säure aufgelöst worden ist, versetzt man die mit Hilfe von Wasserkühlung erkaltete Lösung unter beständigem Rühren mit der entsprechenden Menge Schwefelbalsam. Seine Darstellung geschieht, wie bereits erläutert, nur mit dem Unterschiede, daß zur weitestgehenden Entfernung des darin enthaltenen Terpentinöles bis auf ein Nettogewicht von 9,5 kg abdestilliert wird. Die Gewichtsmengen des angewandten Goldes zum erforderlichen Schwefelbalsam verhalten sich dabei wie 1:2. Gewöhnlich setzt die Reaktion unmittelbar nach dem Zusatz des letzteren ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei etwa 70° innerhalb einer Stunde beendet. Dann gießt man die über dem gebildeten Resinat stehende, stark saure, manchmal noch etwas Gold enthaltende Lauge ab, wäscht das am Boden des Gefäßes befindliche Harz mit lauwarmem destillierten Wasser einmal nach, nimmt mit Chloroform auf und neutralisiert diese Lösung mit vollkommen trockener, am besten vorher ausgeglühter, reiner calcinierter Soda, wobei gleichzeitig eine Trocknung der Flüssigkeit stattfindet. Nach deren Filtration in den zweiten Kolben wird mit Bezug auf das angewandte Gold dessen doppelte Menge an Ölgemisch zugegeben, und zwar besteht dasselbe aus 70 %

Rosmarin- und 30 % Fenchelöl. Dann destilliert man das Chloroform ab und bestimmt durch Glühen einer abgewogenen Menge den Goldgehalt der Lösung, der im Durchschnitt etwa 20 % beträgt. Zur Herstellung von 1 kg fertigen Glanzgoldes mischt man dann mit den übrigen Zusätzen, die sich folgendermaßen berechnen:

591 g Goldharzlösung (20,32 % = 120 g Gold)
12 g Rhodiumlösung (3,5 % Rhodium)
65 g Wismutlösung (6 % Wismutoxyd)
12 g Chromlösung (4 % Chromoxyd)
320 g Kolophoniumlösung (50 % Kolophonium)

Die Bereitung der Zwischenprodukte geschieht in der bereits beschriebenen Weise ohne jede Änderung, die Menge der erforderlichen Kolophoniumlösung richtet sich nach dem Feingehalt der Goldlösung und schwankt infolgedessen innerhalb kleiner Grenzen. Eine Zugabe von Asphaltlösung ist nicht nötig, da die Konsistenz der zusammengesetzten Metallresinatlösung schon an sich zähflüssig genug ist, um nach dem Auftragen nicht auszulaufen. Sollte die Viscosität des Präparats noch zu hoch sein, was man an der Hand einer kleinen Probe leicht erkennt, so kann man dies korrigieren, indem man bei der Zusammensetzung weniger Kolophoniumlösung zusetzt und die Gewichtsdifferenz durch die oben angeführte Ölkomposition ausgleicht.

Gegenüber der früher beschriebenen Darstellungsweise beansprucht diese Methode nur zwei Arbeitstage, vorausgesetzt, daß alle Zwischenprodukte vorhanden sind, die Produktion kann also mit der gleichen Anzahl von Arbeitskräften ganz wesentlich gesteigert werden.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin

Von

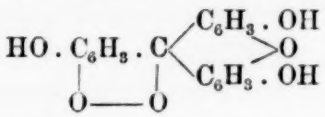
Josip Mikšić

[Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb]

(Eingegangen am 19. Mai 1928)

(Hierzu Tafel I)

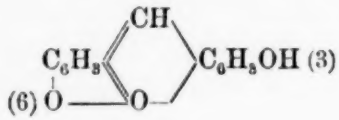
Die Reaktion zwischen freier Oxalsäure und Resorcin ist schon mehrmals studiert worden, so hat z. B. Georgievics[1]) durch Erhitzen des Resorcins mit der doppelten Menge Oxalsäure eine gelbe, in Alkalien lösliche Substanz der Struktur:



erhalten. Beim Destillieren dieser Substanz mit Zinkpulver bildete sich Xanthen; während beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd einerseits das Resorcin abgespalten wird, bildet sich andererseits eine braune, amorphe Substanz von der Zusammensetzung des Dioxyxanthons.

Eine analoge Reaktion wäre die Bildung des Farbstoffs Aurin[2]), der bei dem Erhitzen von Phenol und wasserfreier Oxalsäure mit konzentriarter Schwefelsäure entsteht. Sandmeyer (1889) und N. Caro (1892) erhielten Aurin aus Phenol und Formaldehyd unter Mitwirkung von Zinkchlorid.

Eine vollkommen analoge Reaktion findet zwischen Formaldehyd und Resorcin statt, wobei sich nach Möhlau[3]) Formofluorescein:



bildet.

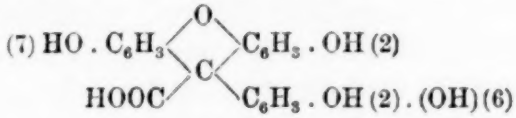
---

[1]) R. Meyer, Jahrb. der Chemie 1899, S. 401.

[2]) Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Prakt. S. 186 (1908).

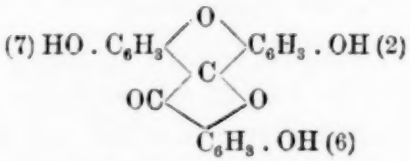
[3]) Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Prakt. S. 196 (1908).

Gukassianz[1]) hat durch Erhitzen von 2 Mol Resorcin mit 1 Mol. kryst. Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_{14}H_8O_5$ erhalten. Die α-Verbindung ist gelb, amorph und die alkalische Lösung fluoresciert, während die braune β-Verbindung keine Fluorescenz in Alkalien zeigt. Später fanden J. Th. Hewitt und A. E. Pitt[2]), daß die β-Verbindung von Gukassianz die Formel $C_{20}H_{14}O_7$ und folgende Struktur hat:



Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sie sich in ein Triacetyllacton[3]), das braune Krystalle bildet.

Erwähnenswert ist noch die Reaktion, welche Claus[4]) durch Erhitzen der wasserfreien Oxalsäure mit Resorcin im zugeschmolzenen Rohre auf 200° ausgeführt hat. Das dabei gewonnene rote, sehr hygroskopische Pulver verliert beim Erhitzen an der Luft auf 150° 1 Mol Wasser und es resultiert ein in Alkalien stark grün fluorescierendes Produkt von dieser Struktur:



Beim Schmelzen mit KOH entstehen Resorcin und Oxalsäure. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

Damit wären die bisher bekannten Reaktionen zwischen Oxalsäure und Resorcin im allgemeinen erschöpft. Im folgenden werden die Reaktionen beschrieben, die ich mit dem Resorcin und Oxalylchlorid in feucht-ätherischer Lösung — und zwar unter Mitwirkung von metallischem Natrium oder Kalium — ausgeführt habe. Vor allem sind zwei Tatsachen wichtig, die bei dem Studium dieser Reaktionen besonders

[1]) Ber. **11**, 1184 (1878).
[2]) Soc. **75**, 520 (1899).
[3]) Soc. **75**, 522, 527 (1899).
[4]) Ber. **10**, 1305 (1877); **14**, 2563 (1881).

hervorzuheben wären: nämlich die Reduktion des Oxalylchlorids zum Glyoxal, das sich gleich weiter mit dem Resorcin kuppelt und dann die Möglichkeit einer Reduktion des entstandenen Produktes. Merling[1]) hat Resorcin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Dihydroresorcin übergeführt. Eine ähnliche Reaktion findet unter geeigneten Bedingungen auch diesmal statt (Beispiel: Resjankin). Die entstehenden Substanzen sind, was die Fluorescenzerscheinung anbetrifft, analog den früher angegebenen, da sie gleichfalls Derivate des Pyrons darstellen, die in geeigneter Stellung Hydroxylgruppen besitzen. Der Hauptunterschied ist jedoch der, daß sie beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd niemals Oxalsäure als Zersetzungsprodukt, sondern Resorcylsäuren liefern. Der Umstand deutet schon daraufhin, daß die Strukturen dieser Produkte etwas anders sein müssen, als es bei den bisher beschriebenen Substanzen der Fall ist.

Beschreibung der Versuche

A. Die Reaktion mit metallischem Natrium; Bildung des β-Resemins

Der Lösung von 50 g Resorcin in 250 g feuchtem Äther wurden 7 g Natriumdraht und 20 g Oxalylchlorid unter Kühlen zugesetzt. Nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurden weitere 20 g Oxalylchlorid und schließlich nach zweitägigem Kochen noch 20 g Oxalylchlorid zugesetzt. In absolutem Äther geht die Reaktion überhaupt nicht weiter, darum ist es notwendig, einige Tropfen Wasser oder noch besser sehr feuchten Äther zuzusetzen, falls die Reaktion infolge Verbrauches des anwesenden Wassers erlahmt. In etlichen Tagen ist die Reaktion beendet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der rötlich gefärbte Rückstand mit heißem absoluten Aceton ausgezogen und die rote Acetonlösung mit Tierkohle behandelt. Das zuerst reingelb abfließende Filtrat schlägt infolge Oxydation bald nach Rot um. Nun wird der acetonischen Lösung heißes Wasser (etwas Schwefeldioxyd enthaltend) bis zur starken Trübung zugesetzt.

[1]) Merling, Ann. Chem. **278**, 28 (1894).

Das Aceton wird dann aus der noch heißen Mischung unter Evakuieren ausgetrieben. Die Substanz fällt dabei allmählich in reingelben Flocken aus; sie ist sehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Nach mehrmaligem Dekantieren des Wassers wird die gelbe Masse nochmals in Aceton gelöst und die Fällung wiederholt. Erst nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator bildeten sich ziemlich lange, gelbe Nadeln. Ausbeute 30 g.

Der Schmelzpunkt liegt bei 155—160° unter Zersetzung und Braunwerden.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, während sie in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist. In Wasser ist sie kaum löslich, dagegen leicht in Alkalien, und solche Lösungen zeigen schwache grüne Fluorescenz. Beim Verdampfen der Natriumhydroxydlösung hinterbleiben sehr schöne rote, büschelförmige Krystalle, während die Kalilösung lange violette Nadeln hinterläßt. Das Produkt löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösung schlägt die Farbe ins Tiefrote um. Schon die kleinsten Mengen der Substanz zeigen diese charakteristische Reaktion.

Die wäßrige Lösung des β-Resemins, wie ich dies Produkt nannte, wird zuerst mit Eiweißlösung getrübt, bald aber verschwindet die Trübung und nach längerem Stehen fluoresciert diese Lösung rötlichgrün.

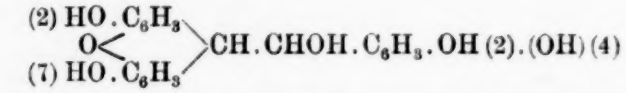
Wird die methylalkoholische Lösung langsam verdampft, so bleibt Methylalkohol an die Substanz gebunden, was ich durch die Bestimmung des Mehrgewichts (nach vorherigem Erwärmen auf 70°) und die Bestimmung des Methylalkohols konstatierte: 0,1951 g Subst. wogen nach dem Verdampfen des Alkohols 0,2124 g: Gewichtszuwachs 0,0173 g (oder 8,86%). Wird angenommen, daß sich 1 Mol Methylalkohol mit 1 Mol Substanz vereinigt, so ließe sich daraus das Molekulargewicht berechnen: $X : 32\ (CH_3OH) = 0{,}1951 : 0{,}0173 = 361$, ein Resultat, das mit den unten angegebenen Analysen gut übereinstimmt.

Das Schmelzen mit festem Natriumhydroxyd wurde bei 200° ausgeführt, dabei bildete sich β-Resorcylsäure (daher β-Resemin genannt). Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen mit Zinkpulver an der Luft destilliert ein

schwach gelbliches Produkt, das als identisch mit Xanthon erwiesen wurde; außerdem bildete sich Resorcin.

Auf Grund der Zersetzungsprodukte (Xanthon und β-Resorcylsäure) wie der alkalischen Fluorescenz[1]) läßt sich für die Substanz die folgende Struktur aufstellen:



oder $C_{20}H_{16}O_6 = 352$, ein Molekulargewicht, das mit dem durch Addition von Methylalkohol an das β-Resemin gewonnenen Werte von 361 gut übereinstimmt. Die Bestimmung des Molekulargewichts im Eisessig hat aber etwas mehr als den doppelten Wert ergeben:

0,2855 g Substanz in 17,8138 g Eisessig (16° Schmelzpunkt) gelöst, zeigten $\Delta = 0{,}082°$, woraus M = 762.

0,1846 g gaben 0,4614 g CO_2 und 0,0776 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6$ (352):		Gefunden:
C	68,18	68,16 %
H	4,54	4,70 „

Acetylieren und Acetylbestimmung. Das β-Resemin läßt sich mit Acetanhydrid und Pyridin gut acetylieren: Der Lösung von 20 g Substanz in 80 ccm Anhydrid wurden langsam unter Kühlen 80 ccm Pyridin zugefügt. Am nächsten Tage wurde die schwach braun gewordene Mischung auf Eis gegossen, die ausgefallene farblose Masse abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als man noch Pyridingeruch wahrnahm. Die trockene Substanz (27 g) wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie beim Abkühlen sehr rasch feinkörnig und farblos ausfiel.

Der Schmelzpunkt des Acetylderivats liegt bei 197° (unkorr.). Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Äthylacetat, sehr wenig in kaltem Alkohol.

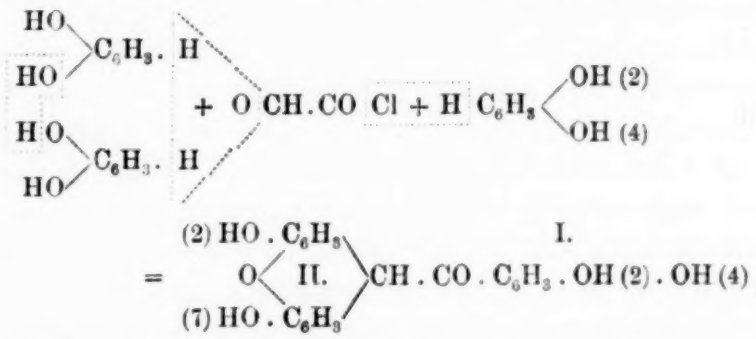
0,2854 g gaben 0,6684 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_{11}$ (562):		Gefunden:
C	64,05	63,87 %
H	4,62	4,66 „

[1]) R. Meyer, Jahrb. der Chemie 1891, S. 451.

Zur Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Sisley[1]) verfahren: 0,4119 g Substanz wurden mit 5 ccm Alkohol und 1 g NaOH in 5 ccm Wasser 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; hiernach der Alkohol verdampft und mit Phosphorsäure angesäuert. Nach dem Austreiben der Kohlensäure am Rückflußkühler wurde die Essigsäure mit Wasserdampf in 50 ccm n/10-NaOH übergetrieben. Bei dem Rücktitrieren mit n/10-HCl mit Phenolphthalein als Indicator wurden 0,2184 g Essigsäure oder 53,02% gefunden, während die Theorie für das pentaacetylierte Resemin 53,38% Essigsäure verlangt.

Nach Aufstellung der Struktur auf Grund der Analysen und Zersetzungsprodukte könnte man folgenden Verlauf der Reaktion formulieren: Natrium reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff, der das COCl.COCl zu COCl.CHO reduziert. Das Chlorglyoxal reagiert dann analog wie Formaldehyd mit Phenol bei der Bildung des Aurins nach Sandmeyer und Caro, oder wie Formaldehyd mit Resorcin bei der Bildung des Formofluoresceins nach Möhlau.



Das Keton wird weiter durch nascierenden Wasserstoff zu dem entsprechenden Alkohol reduziert. Die Stellung der OH-Gruppen im Kern I wird durch die Bildung von β-Resorcylsäure beim Schmelzen mit Natron festgestellt, während die Stellung im Kern II durch die grüne Fluorescenz der Substanz in alkalischer Lösung und besonders durch die Messung des Absorptionsspektrums der Lösungen des β-Resemins gestützt wird: das Absorptionsspektrum dieser Substanz liegt am selben Platze des Lichtfeldes wie dasjenige des Fluoresceins, dessen

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 562 (1894).

Struktur ja bekannt ist, nämlich bei etwa 500 $\mu\mu$ (vgl. Tafel I). Die Meta-Stellungen der OH-Gruppen zum Äthersauerstoff im Pyronkerne sind eben als fluorophore Stellungen zu bezeichnen.[1])

B. Reaktion von metallischem Kalium: Bildung von Resjankin und Resperin

Bei der Bildung des β-Resemins wurde Oxalylchlorid im Überschusse angewandt. Etwas anders verläuft die Reaktion, wenn sie folgendermaßen ausgeführt wird: 1 Mol Oxalylchlorid und 2 Mol Resorcin mit 2 At. Kalium.

Zu einer feuchtätherischen Lösung von 33 g Resorcin wurden auf einmal 20 g Oxalylchlorid ohne Kühlen und nachher 12 g dünner Kaliumscheibchen zugefügt. Beim Zusatz des Oxalylchlorids kocht die ätherische Lösung stark auf. Nach Abflauen der heftigen Reaktion wurde sie auf dem Wasserbade am Rückflußkühler fortgeführt. Die anfangs gelbliche Lösung geht bald über Grün in Dunkelblau über. Bei neuerlichem Zusatz von feuchtem Äther am nächsten Tage schlägt die blaue Farbe bald ins Orangerötliche um. Nach zweitägigem Erwärmen war das Kalium verbraucht und die Reaktion beendet. Der Äther wurde nun verdampft und der rote Rückstand mit trockenem Aceton behandelt. Die Lösung wurde mehrmals mit Tierkohle bis zur Gewinnung eines klar gelben Filtrats gereinigt. Aus dieser Lösung wurde nun langsam mit heißem Wasser (Schwefeldioxyd enthaltend) eine Substanz — Resjankin genannt —, die bei dieser Reaktion vorwiegend gebildet wird, in schwach rosagefärbten Flocken ausgefällt. Als sich aus der Lösung trotz des genügenden Wasserzusatzes nichts mehr ausschied, wurde das Aceton aus heißer Lösung so lange durch Evakuieren entfernt, als noch Flocken niederfielen. Das wäßrige Filtrat wurde im Dunkeln aufbewahrt; es diente zur Gewinnung des Resperins, wie später beschrieben werden wird.

Die aus Aceton abgesonderte Masse wurde mehrmals gut mit Wasser verrieben. Das Lösen der trockenen Substanz in Aceton, Fällen mit Wasser und Evakuieren des Acetons wurde noch zweimal wiederholt. Schließlich erhielt man eine schwach

[1]) R. Meyer, Jahrb. der Chemie 1892, S. 461 und 1896, S. 451.

rosa gefärbte Substanz, die auch nach dem Trocknen und längerem Stehen zuerst im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, dann 8 Tage über Phosphorpentoxyd keine krystallinische Struktur zeigte. Ausbeute 20 g.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Alkoholen mit schwach gelber Farbe. Dagegen löst sie sich in Äther sehr wenig, ebenso in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. In heißem Wasser ist das Resjankin bedeutend löslicher als β-Resemin, und diese Lösung zeigt, gegen einen schwarzen Hintergrund gehalten, eine grünliche Fluorescenz. Bei allmählichem Zusatz von Kaliumchlorid bis zur Sättigung verschwindet die Fluorescenz bald und die Substanz fällt aus. Ebenso verschwindet die Fluorescenz nach Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure oder Oxalsäure. In Kaliumhydroxyd löst sich das Resjankin zuerst mit violetter Farbe, welche in konzentrierter Lauge bestehen bleibt, während sie in verdünnter ins intensiv Rote umschlägt. Solche Lösung fluoresciert anfangs äußerst schwach. Nach längerem Stehen verwandelt sich die rote Farbe in Gelb und die Fluorescenz kommt zum Vorschein. Kaliumpermanganat entfärbt sich in der alkalischen Lösung der Substanz rasch, und gleichzeitig entsteht eine starke grüne Fluorescenz. Daraus ist ersichtlich, daß diesmal der Fluorescenzerscheinung eine Oxydation der Substanz vorausgeht. Die alkalische Lösung läßt sich durch Zinkstaub entfärben. Kaliumsalze des Resjankins sind sehr lange prächtige, violette Nadeln.

Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren nicht. In konzentrierter H_2SO_4 löst sich die Substanz mit blauer Farbe.

Zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde etwa 1 g Substanz mit 5 g zerstoßenem Natriumhydroxyd im Paraffinbade auf 280° erhitzt. Aus der wäßrigen Lösung der Schmelze wurden β-Resorcylsäure und Resorcin, aber keine Oxalsäure isoliert.

Destillieren mit Zinkstaub unter Zutritt von Luft ergibt Xanthon, das sich an kälteren Stellen in gelblichen Nadeln kondensiert, neben viel Resorcin.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,3871 g Substanz in 15,8456 g Eisessig (Schmp. 16°) aufgelöst, zeigte das $\Delta = 0{,}222°$, woraus M = 440,2. Eine zweite Bestimmung mit 0,2715 g Substanz ergab M = 436,2.

0,2223 g gaben 0,5840 g CO_2 und 0,1229 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_6$ (434):		Gefunden:
C	71,89	71,64 %
H	5,99	6,18 „

Acetylieren und Acetylbestimmung wurde gleicherweise, wie es bei β-Resemin beschrieben, ausgeführt. Aus 10 g Substanz erhielt man 12 g acetylierten Produktes.

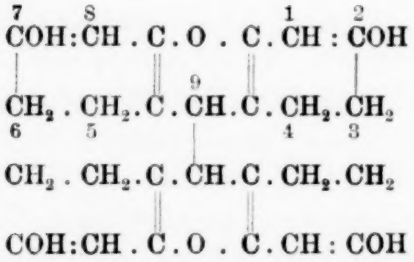
Der Schmelzpunkt des acetylierten Produktes wurde bei 170—172° (unkorr.) gefunden. Es löst sich leicht in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol; weiter ist es löslich in heißem Essigester, aus welchem es beim Abkühlen dickölig ausfällt.

Bei der Acetylbestimmung wurden mit 0,2808 g Substanz 0,1134 g Essigsäure oder 40,38 % gefunden.

0,2450 g gaben 0,6068 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{34}O_{10}$ (602):		Gefunden:
C	67,77	67,54 %
H	5,64	5,58 „

Werden alle diese Daten berücksichtigt, so kann man für Resjankin die folgende Struktur als die vorläufig einzig mögliche aufstellen:



Dafür sprechen in erster Reihe die aufgetretenen Zersetzungsprodukte: β-Resorcylsäure, Xanthon und Resorcin; dann die vier OH-Gruppen, deren Vorhandensein eben durch das Acetylieren der Substanz bestätigt werden: ein tetraacetyliertes Resjankin besäße 39,88 % Essigsäure, was mit dem oben gefundenen Werte von 40,38 % Essigsäure gut im Einklange steht. Gleichfalls bestätigen es die beiden Elementaranalysen. Für das Vorhandensein der Doppelbindungen spricht vorläufig nur das rasche Entfärben des Kaliumpermanganats durch die alkalische Lösung der Substanz, wobei sich eine ziemlich starke grüne Fluorescenz zeigt, während die anfangs bereitete Lösung fast gar nicht fluoresciert. Es ist möglich, daß das Resjankin

dabei dehydriert wird, so daß sich ein doppeltes Dioxyxanthonderivat bildet, das nach der Struktur grün fluorescieren und ein Absorptionsspektrum an derjenigen Stelle des Lichtfeldes besitzen muß, wie es dem Fluorescein entspricht. Tatsächlich wurde das durch die Messung erwiesen: das Absorptionsspektrum des Resjankins liegt in alkalischer Lösung bei 500 $\mu\mu$ (vgl. Tafel I).

Außer der leichten Oxydierbarkeit des Resjankins mit Kaliumpermanganat soll noch hervorgehoben werden, daß es sich schon an der Luft, insbesondere in feuchtem Zustande, teilweise oxydiert. Das Oxydationsprodukt wie auch sein acetyliertes Derivat entsprechen der Formel $C_{26}H_{26}O_7$ bzw. $C_{36}H_{36}O_{12}$. Dabei tritt wahrscheinlich das Sauerstoffatom an das 9-C-Atom an.

Aus der aufgestellten Struktur für Resjankin ist weiter ersichtlich, daß es ein teilweise hydriertes Resorcinderivat darstellt. Wie schon erwähnt, läßt sich tatsächlich das Resorcin nach Merling[1]) in Alkohol mit Natriumamalgam in das Dihydroresorcin überführen:

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . CH \\ | \qquad\quad || \\ CH_2 . CH_2 . C . OH \end{matrix},$$

das mit Alkoholen einen Monoalkyläther und mit einem Äquivalent Lauge ein neutrales Salz bildet. Vorländer und Schilling[2]) fanden, daß sich das Dihydroresorcin wie eine Säure gegen den elektrischen Strom verhält. Auch in dieser Beziehung befriedigt die angegebene Struktur des Resjankins, da es, wie schon bemerkt, mit Eiweißstoffen reagiert und diese Lösungen fluorescieren violett.

Die Bildung des Resjankins wäre so zu deuten, daß sich das Oxalylchlorid durch nascierenden Wasserstoff in monomolekulares Glyoxal verwandelt, das dann analog der Bildung des Formofluoresceins nach Möhlau[3]) mit 4 Mol Resorcin weiter reagiert; das Resjankin wäre demnach als ein octahydriertes Di-formofluorescein aufzufassen.

Weiteres Studium der Substanz behalte ich mir vor.

---

[1]) Merling, Ann. Chem. 278, 28 (1894).
[2]) Vorländer u. Schilling, Ann. Chem. 308, 184 (1899).
[3]) Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Prakt. S. 196 (1908).

Resperin

Die nach der Ausflockung des Resjankins erhaltene wäßrige Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen sternartige Krystalle ab, die sich teilweise an den Wänden des Becherglases, teilweise auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; sie wurden nach einigen Tagen auf einem Filter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen. Dabei röteten sich die Krystalle etwas. Sie wurden im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 2 g.

0,1185 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_7$ (368):		Gefunden:
C	65,22	65,08 %
H	4,34	4,44 „

Acetylieren und Acetylbestimmung: 1,5 g Substanz wurden mit einer Mischung von 5 ccm Anhydrid und 5 ccm Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Die Substanz wurde, wie oben beschrieben, isoliert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Wird der Alkohol rasch verdunstet, so bleibt die Substanz in quadratischen Krystallen zurück. Ausbeute 2 g.

Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 159—159,5° (unkorr.).

Zur Acetylbestimmung wurden 0,2038 g Substanz, analog wie bei β-Resemin und Resjankin beschrieben, hydrolysiert. Es wurden 0,1200 g Essigsäure oder 58,88 % gefunden. Das Resperin geht teilweise mit Wasserdämpfen über, was die früher angegebenen Substanzen nicht tun. Das erkennt man an der grünen Fluorescenz des Destillats, dem etwas Lauge zugefügt wird.

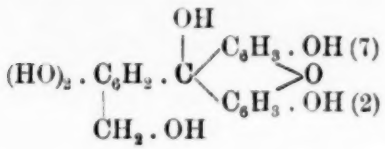
Beim Schmelzen mit festem Natriumhydroxyd treten hauptsächlich als Zersetzungsprodukte Resorcylsäuren und Dioxyxanthon, aber keine Oxalsäure auf.

Analyse des acetylierten Resperins:

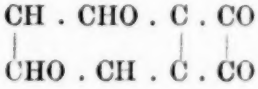
0,1533 g gaben 0,3481 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_{13}$ (620):		Gefunden:
C	61,93	61,93 %
H	4,51	4,44 „

Auf Grund der Analysen und der starken grünen Fluorescenz in Alkalien könnte man dem Resperin folgende Struktur zuerteilen:



Die Zahl der Acetylgruppen stimmt auf diese Struktur, nach welcher 58,06% Essigsäure zu erwarten wären, während 58,88% gefunden wurden, ziemlich gut. Ein Plus von etwa 0,8% Essigsäure wurde darum gefunden, weil das Resperin selbst mit etwas Wasserdämpfen übergeht. Die Bildung der Substanz ist aus der Struktur leicht zu ersehen: Die Reaktion verläuft analog der Fluoresceinbildung. Als erstes Produkt zwischen Oxalylchlorid und Resorcin tritt dabei wahrscheinlich:



auf, das sich weiter mit 2 Mol Resorcin kuppelt. Dabei wird gleichzeitig der Vierring gesprengt und infolge des nascierenden Wasserstoffs bildet sich zuerst die Leukoform der Substanz, welche die farblosen, sternartigen Krystalle darstellt, die sich aber in feuchtem Zustande an der Luft sehr leicht oxydieren. Der Sauerstoff tritt an das Kohlenstoffatom des Pyronkerns, der noch ein Wasserstoffatom besitzt. Für die Pyronstruktur sprechen auch die starke grüne Fluorescenz der alkalischen Lösungen wie das Absorptionsspektrum in Alkalien: bei 500 $\mu\mu$ (vgl. Tafel I). Das Resperin schmilzt bei 210° (unkorr.) unter Zersetzung.

Schlußbemerkung

In der Tafel I sind die Absorptionsspektra der beschriebenen Produkte in den alkalischen und acetonischen Lösungen wie auch in konzentrierter Schwefelsäure angegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß das Spektrum des Phenolphthaleins, das keinen Pyronring enthält, mehr nach links verschoben ist, während die Spektra aller übrigen, Pyronringe enthaltenden Substanzen mehr in das Gebiet kürzerer Wellen — bei etwa 500 $\mu\mu$ in Alkalien — verlegt sind. Was die Spektra in Aceton anbelangt, ist nur dasjenige des Resjankins mehr nach links verschoben.

Zusammenfassung

Durch die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin entstehen im allgemeinen Pyronderivate, oder besser: Derivate des 2,7-Dioxyxanthons. Für alle diese Produkte ist ihr grünes Fluorescenzvermögen wie auch ein bestimmtes, bei etwa 500 $\mu\mu$ absorbierendes Spektrum kennzeichnend. Die bisher ausgeführten Reaktionen verliefen in zwei Richtungen: entweder zersetzte sich die Oxalsäure, und das entstandene CO_2 reagierte mit 3 Mol Resorcin, oder es trat keine Zersetzung der Oxalsäure ein. In beiden Fällen entstanden jedoch Dioxyxanthonderivate. Im letzten Falle regeneriert sich beim Schmelzen der Produkte mit NaOH die Oxalsäure.

Dagegen bin ich bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin in feuchtätherischer Lösung in Gegenwart von metallischem Natrium oder Kalium zu solchen Produkten gelangt, die beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd keine Oxalsäure, sondern die Resorcylsäuren als Zersetzungsprodukte geben. So entstand durch Zusammenwirken von Oxalylchlorid, Resorcin und Natrium das β-Resemin, während unter Einwirkung von Kalium zwei neue Derivate entstehen, und zwar Resjankin in vorwiegender Menge und Resperin in sehr kleiner Ausbeute. Die betreffenden Substanzen sind mit einem Gemisch von gleichen Volumen Pyridin und Essigsäureanhydrid sehr leicht acetylierbar. Dabei gewann ich pentacetyliertes β-Resemin, tetraacetyliertes Resjankin und hexaacetyliertes Resperin. Die Messung der Absorptionsspektra bestätigte die von mir aus chemischen Gründen angenommene Pyronstruktur dieser Produkte, auf die schon aus ihrem grünen Fluorescenzvermögen geschlossen wurde.

Für die Ratschläge, welche mir Herr Prof. Bubanović bei der Ausführung der Arbeit erteilte, spreche ich hier den aufrichtigsten Dank aus.

Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester

Von

Josip Mikšić und **Zvonimir Pinterović**

[Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb]

(Eingegangen am 19. Mai 1928)

C. A. Bischoff und A. von Hedenström[1]) haben verschiedene Oxalsäurediarylester in der Weise hergestellt, daß sie die wasserfreie Oxalsäure mit Phenolen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid als Wasserentziehungsmittel im Ölbade erhitzten. Roger Adams und H. Gilman[2]) bereiteten teilweise dieselben, teilweise auch andere Arylester; sie benutzten aber nicht die freie Oxalsäure als Ausgangsmaterial, sondern das zuerst von Fauconnier[3]) in unreinem und dann von Staudinger[4]) (1908) in reinem Zustande hergestellte Oxalylchlorid. Als HCl-bindendes Mittel wandten die letzteren Autoren das Pyridin an.

Bei unserem Studium der Reaktionen des Oxalylchlorids mit verschiedenen Phenolen unter Mitwirkung von metallischem Natrium oder Kalium in ätherischer Lösung sind wir zu den gleichen Oxalestern der Kresole gelangt, wie sie die genannten Autoren auf anderen Wegen erzielten. Die Ausführung der Reaktion war in allen Fällen die gleiche: die bestimmte Menge des Phenols wurde in fast absolutem Äther aufgelöst, der Lösung die nötige Menge Oxalylchlorid — vorher mit Äther verdünnt — (1 Mol Oxalylchlorid auf 2 Mole Phenol) und dann die dem Oxalylchlorid entsprechende Menge Natriumdraht zu-

[1]) Ber. **35**, 3443 (1902).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2716—2720 (1915).
[3]) Fauconnier, Compt. rend. **114**, 122 (1892).
[4]) Ber. **41**, 3558, 3562 (1908).

gesetzt. Das Reaktionsgefäß wird zuerst in Eismischung und dann bei Zimmertemperatur gehalten. Nach mehrstündigem Stehen, wobei die Gefäße lose geschlossen sind, beginnt die Reaktion, und zwar gewöhnlich zuerst beim p-Kresol (nach 3—4 Stunden), dann beim m-Kresol (nach 7—8 Stunden), dagegen beim o-Kresol und Phenol erst am nächsten Tage. Da die Reaktion infolge Temperaturerhöhung immer stürmischer wird, ist es unbedingt nötig, den Reaktionskolben zeitweise in Eis–Kältemischung zu stellen; sie läßt dann bald nach. Es scheint, daß der Beginn der Esterbildung nicht nur von den chemischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Kresole abhängig ist, sondern daß auch das im Äther sowie in den Kresolen anhaftende Wasser auf die Reaktionsbeschleunigung eine bedeutende Rolle ausübt, indem die getrockneten und frisch destillierten Kresole in absolutem Äther mit erwähnten Reagenzien auch nach längerer Zeit nicht reagieren. Wird die nichtreagierende Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, so setzt gewöhnlich eine so starke Reaktion ein, daß eine schwarze, pechartige Masse resultiert, aus der nichts zu gewinnen ist. Der Reaktionsverlauf selbst ist leicht erklärlich: Natrium reagiert mit den Phenolen unter Bildung von Phenolaten, die sich dann mit dem Oxalylchlorid umsetzen. Dafür ist unbedingt die Anwesenheit einer, wenn auch sehr kleinen Menge von Wasser notwendig.

Das metallische Kalium (in Form dünner Scheibchen) reagiert ähnlich, jedoch sind die Ausbeuten mit Hilfe von Natrium etwas besser. Kalium gibt im Anfange der Reaktion noch blaue bis grüne Produkte, die bis zur Vollendung der Reaktion verblassen.

Die Oxalsäure wurde als Ca-Oxalat oder CaO bestimmt. Die Ester wurden folgenderweise hydrolysiert: etwa 0,2 g Substanz wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 20 ccm 2/n-KOH zugesetzt. Die vollständige Aufspaltung erfolgte nach 6—7 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung.

Beschreibung der Versuche

a) Diphenylester der Oxalsäure, $C_6H_5O.CO.CO.OC_6H_5$

Zu einer Lösung von 37 g Phenol in 200 ccm Äther wurden zuerst portionsweise unter Kühlung 25 g Oxalylchlorid in 50 ccm Äther, dann 9 g Natriumdraht zugesetzt. Als am nächsten Tage das metallische Natrium verschwunden war, wurde der Äther langsam verdunstet und der fast farblose Rückstand mit Wasser mehrmals geschüttelt, um Nebenprodukte zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Ester wurde zweimal aus Alkohol, nach vorherigem Reinigen durch Kohle, mit Wasser, in Form feiner Nadeln gefällt. Ausbeute etwa 10 g; Schmp. 134° (unkorr.) ohne Zersetzung. Nencki[1]) fand ihn bei 130° und Bischoff und v. Hedenström[2]) bei 136°.

Diphenyloxalester löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, während er in Wasser unlöslich ist.

0,1080 g gaben 0,2750 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$ (242,08):		Gefunden:
C	69,42	69,44 %
H	4,26	4,15 „

Hydrolyse: 0,2556 g gaben 0,0590 g CaO. Ber. 0,0592 g CaO.

b) Di-o-kresylester der Oxalsäure, $CH_3.C_6H_4O.CO.CO.OC_6H_4.CH_3$

Die Darstellung erfolgte wie zuvor, und zwar mit 20 g o-Kresol, 20 g Oxalylchlorid und 4,3 g Natriumdraht. Die Löslichkeit der Substanz wie bei a.

Der Schmp. 90—91° (unkorr.); Bischoff und v. Hedenström fanden ihn bei 91°.

0,1151 g gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,01 %
H	5,22	5,37 „

Hydrolyse: 0,2768 g gaben 0,0573 g CaO. Ber. 0,0575 g CaO.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 282 (1882).
[2]) Ber. **35**, 3437 (1902).

c) Di-m-kresylester der Oxalsäure,

$CH_3 . C_6H_4O . CO . CO . OC_6H_4 . CH_3$

Die Darstellung sowie die Löslichkeit wie zuvor. Der Schmp. 105° (unkorr.); Bischoff und Hedenström fanden ihn bei 106°.

0,1174 g gaben 0,3063 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,16 %
H	5,22	5,40 „

Hydrolyse: 0,1821 g gaben 0,0375 g CaO. Ber. 0,0378 g CaO.

d) Di-p-kresylester der Oxalsäure,

$CH_3 . C_6H_4O . CO . CO . OC_6H_4 . CH_3$

Die Darstellung und die Löslichkeit im allgemeinen wie vorher angegeben.

Der Schmp. 148°; Bischoff und Hedenström bestimmten ihn bei 149°.

0,1382 g gaben 0,3603 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

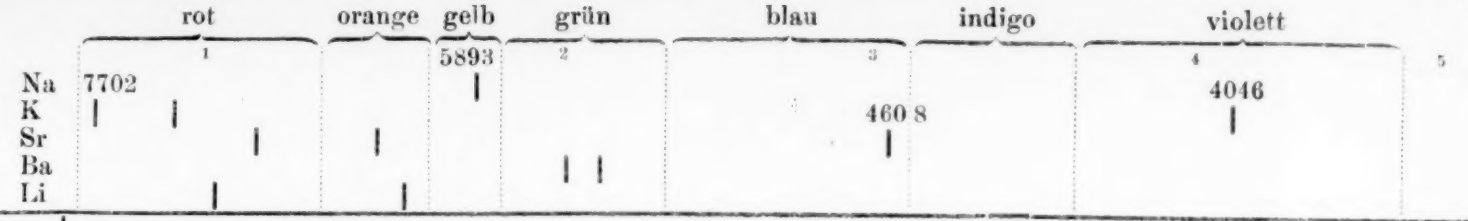
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,10 %
H	5,22	5,19 „

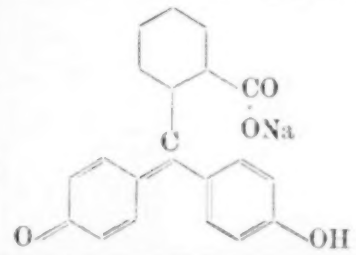
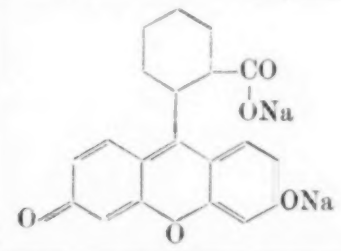
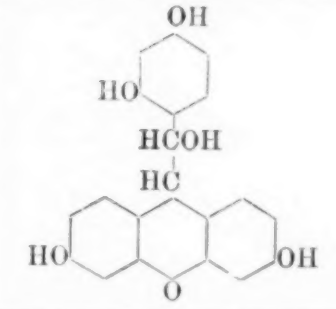
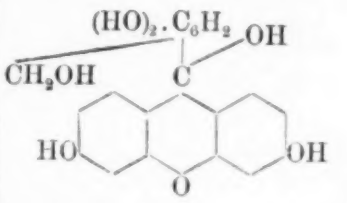
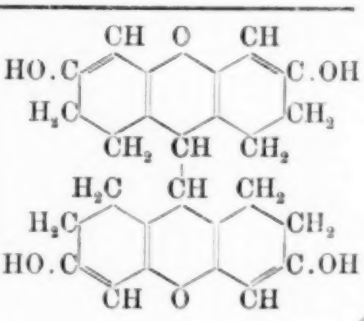
Hydrolyse: 0,1911 g gaben 0,0394 g CaO. Ber. 0,0397 g CaO.

Zusammenfassung

Die Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol und Kresole mit Hilfe des Phosphoroxychlorids als Wasserentziehungsmittel führte die Autoren Bischoff und Hedenström zur Isolierung von Oxalestern der betreffenden Phenole. Einige dieser Produkte haben Roger Adams und H. Gilman aus Oxalylchlorid und Phenolen unter Mitwirkung von Pyridin bereitet.

An Stelle des Pyridins haben wir metallisches Natrium und Kalium in Anwendung gebracht, wobei die folgenden Substanzen: Diphenyloxalester, Di-o-kresyloxalester, Di-m-kresyloxalester und Di-p-kresyloxalester in reinem Zustande dargestellt wurden.



		In alkalischer Lösung ist die Struktur:
Phenolphthalein (318) 1.	In 2 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,0003125 n (0,01 %)	
Fluorescein (332) 2.	In 2 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,0003125-n	
	Acetonlösung 0,003125-n	
	In konz. H_2SO_4; Subst. löst sich m. gelber Farbe und grüner Fluorescenz	
β-Resemin (352) 3.	In 6 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,0125-n	
	Acetonlösung 0,0125-n	
	In konz. H_2SO_4; Subst. löst sich tiefblau	
Resperin (368) 4.	In 6 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,003125-n	
	Acetonlösung 0,1-n	
	In konz. H_2SO_4; Subst. löst s. langsam m. blauer, gegen Licht viol. Farbe	
Resjankin (434) 5.	In 4 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,00625-n	
	Acetonlösung 0,1-n	
	In konz. H_2SO_4; Subst. löst sich mit tief blaugrüner Farbe	

Sämtliche Lösungen in NaOH und Aceton besaßen die Schichtdicken von 5 mm, die in konz. H_2SO_4 von 10 mm.

Josip Mikšić

UNIV. OF MICH.